

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年10月26日(26.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/183541 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) H01B 3/46 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/015028

(22) 国際出願日: 2017年4月12日(12.04.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-086460 2016年4月22日(22.04.2016) JP

(71) 出願人: 東レ・ダウコーニング株式会社(DOW CORNING TORAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 福井 弘(FUKUI Hiroshi); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング株式会社内 Chiba (JP). 正富 亨(MASATOMI Toru); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング株式会社内 Chiba (JP). 津田 武明(TSUDA Takeaki); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング株式会社内 Chiba (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: HIGHLY DIELECTRIC FILM, USAGES THEREOF, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 高誘電性フィルム、その用途および製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a highly dielectric film that is formed of a fluoroalkyl-group-containing organopolysiloxane cured product and that is characterized in that the dielectric constant thereof is high, and that the film is substantially flat and uniform in the width direction of the film, as well as to provide usages thereof and a manufacturing method therefor. With the highly dielectric film formed of the fluoroalkyl-group-containing organopolysiloxane cured product, in the width direction of the film, the difference between the thickness at an end and the thickness at the center is 5.0% or less, and the thickness at the film center falls within a range of 50-1000 μm . Such a film may be provided with a primer layer and a planarization layer, and the film may be obtained by means of rolling and may also be obtained by means of curing performed between separators provided with separation layers.

(57) 要約: 本発明は誘電率が高く、フィルムの幅方向について、実質的に平坦かつ均一であることを特徴とする、フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルム、その用途および製造方法の提供を目的とする。フィルムの幅方向について、末端の厚みと中央の厚みの差が5.0%以内であり、フィルム中央の厚みが50~1000 μm の範囲にある、フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルム。このようなフィルムは、プライマー層と平坦化層を備えていてもよく、圧延工程により得られてもよく、また、剥離層を備えたセパレータ間での硬化により得られてもよい。

WO 2017/183541 A1

明 細 書

発明の名称：高誘電性フィルム、その用途および製造方法

技術分野

[0001] 本発明は誘電率が高く、フィルムの幅方向について、実質的に平坦かつ均一であることを特徴とする、フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルム、その用途および製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリシロキサン系感圧接着剤組成物は、アクリル系やゴム系の感圧接着剤組成物と比較して、電気絶縁性、耐熱性、耐寒性、各種被着体に対する粘着性に優れるので、耐熱性粘着テープ、電気絶縁性粘着テープ、ヒートシールテープ、メッキマスキングテープ等に使用されている。これらのポリシロキサン系感圧接着剤組成物は、その硬化機構により、付加反応硬化型、縮合反応硬化型、パーオキサイド硬化型などに分類される。室温放置もしくは加熱によって速やかに硬化し、副生物を発生しないので、付加反応硬化型の感圧接着剤組成物が汎用されている。

[0003] ポリシロキサン系感圧接着剤の上記特性および高い透明性を生かし、近年、スマートデバイス等の先端エレクトロニクス表示素子分野への応用が検討されている。このようなデバイスは、電極層、表示層を含む複数層からなるフィルムを透明基材の間に挟みこんだ構造をとっており、電極層、表示層の保護および層間の接着性改良を目的に、耐熱・耐寒性、透明性の高いポリシロキサン系感圧接着剤が有効に作用することが期待される。

[0004] これらスマート機器の中で、圧力センサー等センサー用途に求められる感圧接着剤の材料特性として、優れた透明性以外に高誘電特性が挙げられる。センサー感度を高めるためには、一定電圧下での高い静電容量を得る必要があり、そのためには、使用する材料に高い比誘電率が求められる。比誘電率の高いポリマー材料として、ポリビニリデンフルオリドおよびポリビニリデンフルオリド系共重合体があり、これらが圧電材料及び焦電材料として用いる

ことができることが知られている。たとえば、特開 2010-108490 号公報（特許文献 1）には、ビニリデンフルオリド-テトラフルオロエチレン共重合体を含む透明圧電シートが記載されており、これをタッチパネルに用いることが記載されている。また、特開 2011-222679 号公報（特許文献 2）には、ビニリデンフルオリド-テトラフルオロエチレン共重合体に加えて、ビニリデンフルオリド-トリフルオロエチレン共重合体、およびポリビニリデンフルオリドを、透明圧電シートの透明圧電体膜の材料として用いることが記載されている。一方、ビニリデンフルオリド系ポリマーは、その高い結晶性のため、フィルムなどの成形品を製造するための加工性に劣るという課題がある。

[0005] 一方、透明性および加工性に優れた汎用ポリマー材料の比誘電率は、通常 2～4 の値であるが、ポリマー構造を適切に設計することにより、この値を 5～7 またはそれ以上に高めることが可能である。ポリシロキサン（ポリシリコン）の比誘電率を高めるためには、ケイ素上の置換基としてフルオロアルキル基を導入することが有効であることはすでに知られており、本発明者らも、フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物が高い比誘電率を有し、トランスデューサー材料として有用であることを開示した（国際特許公開 2014-105959 号公報、特許文献 3）。

[0006] 一方、フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンを含む感圧接着剤についてもすでに研究されている。たとえば、米国特許 5436303 号公報（特許文献 4）には、 $R_3SiO_{1/2}$ 単位（式中、R はアルキル基）および $SiO_{4/2}$ 単位からなり、シラノール基を有する MQ レジンおよびフルオロアルキルシリコーンを含む感圧接着剤が開示されている。また、国際特許公開 1994-6878 号公報（特許文献 5）には、フルオロアルキルシリコーンとビニルモノマーからなるコポリマーおよびそれを含む溶媒耐性の良好な感圧接着剤が記載されている。これらの技術においては、感圧接着の鍵となる MQ レジンはフルオロアルキル基を有しておらず、透明性は不明であり、実際、記載されていない。一方、米国特許 7253238 号公報（特許文献 6

）には、構造を規定した $R_3SiO_{1/2}$ 単位（式中、Rはアルキル基）、 $R(CH_2=CH)SiO_{2/2}$ 単位（式中、Rはアルキル基）、および $SiO_{4/2}$ 単位からなる、フルオロアルキル基含有MQレジンおよびそれを含む感圧接着剤が記載されている。また、特許5066078号公報（特許文献7）には、製造法が限定されたフルオロアルキル基含有MQレジン、およびそれを含む感圧接着剤が開示されている。さらに、特開2010-502781号公報（特許文献8）には、フルオロアルキルシリコーン感圧接着剤組成物およびシリコーンライナーからなる積層体も開示されている。しかしながら、これらの感圧接着剤組成物においては、過酸化物硬化システムのみが開示されており、硬化速度が大きく、かつ成形加工時の収縮がほとんどなく、所望の硬化条件を設定しやすい付加型硬化システムについては、検討されていない。また、誘電特性についても検討されておらず、その記載も示唆もなされていない。従って、透明性に優れ、比誘電率が高い付加硬化型フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン、それを含む感圧接着剤積層体フィルム、および感圧接着剤積層体フィルムから構成される表示デバイスについては、現在までに報告されていない。

[0007] 他方、光学的に透明なシリコーン系感圧接着剤フィルムおよびそれを用いたタッチパネル等の表示デバイスの製造は、特表2014-522436号（特許文献9）または特表2013-512326（特許文献10）等で開示されているが、それらのシリコーン系感圧接着剤フィルムの性能は未だ改善の余地を残している。

[0008] これらの先行技術を鑑み、本件出願人は、特定のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物を用いることにより、上記課題を解決できることを見出し、国際特許出願番号PCT/JP2015/006198（特許文献11）およびPCT/JP2016/001299（特許文献12）に係る誘電性材料を提案している。これらのフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物は、優れた透明性を有し、感圧接着剤としての機能に優れ、フィルムなどの成形品を製造するための良好な加工性を有し、かつ比

誘電率が高いという利点を有する。さらに、成形加工時の収縮がほとんどなく、硬化速度が大きく、所望の硬化条件を設定しやすいという利点を有する。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2010-108490号公報
特許文献2：特開2011-222679号公報
特許文献3：国際特許公開2014-105959号公報
特許文献4：米国特許5436303号公報
特許文献5：国際特許公開1994-6878号公報
特許文献6：米国特許7253238号公報
特許文献7：特許5066078号公報
特許文献8：特開2010-502781号公報
特許文献9：特表2014-522436号公報
特許文献10：特表2013-512326号公報
特許文献11：国際特許出願番号PCT/JP2015/006198
特許文献12：国際特許出願番号PCT/JP2016/001299

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 一方、本願発明者らは、上記の特許文献11、特許文献12において提案した誘電性材料において、新たな課題を発見した。これらの誘電性フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物は、タッチパネル等の電子材料、表示装置用電子部材、特にセンサー等のトランスデューサー材料としての用途に用いる場合、フィルム状に成型されて用いることが求められる場合があり、均一なフィルム状の硬化物を得ることが好ましい。しかしながら、硬化性フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン組成物は、誘電性を与えるフルオロアルキル基および主鎖であるオルガノポリシロキサンが、高

い表面張力を有するため、特に剥離層を備えた基材上に塗布した場合、特に、 $50\mu\text{m}$ 以上の厚さで塗布した場合に、塗膜が不均一な状態に形成される傾向がある。このような不均一な塗膜をそのまま硬化して得られた高誘電性フィルム材料は、膜厚が不均一となり、タッチパネル等の誘電層に用いた場合、部材間の間隙や気泡の原因となり、性能面で悪影響を与える場合がある。

[0011] 加えて、硬化性フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン組成物の硬化物である誘電性フィルムをタッチパネル等の電子材料、表示装置用電子部材、特にセンサー等のトランスデューサー材料としての用途に用いる場合、取扱作業性の観点から、剥離層を有するセパレータ上に誘電性フィルムを積層し、使用時には誘電性フィルムを剥がして用いることが好ましいが、上記の硬化性フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン組成物を剥離層を備えた基材上に塗布した場合、特に、 $50\mu\text{m}$ 以上の厚さで塗布した場合に、塗膜の両末端が盛り上がった不均一な塗膜が形成され、これを硬化させてなるフィルム状硬化物の両端部が盛り上がり、フィルム中央部分が大きく凹んだ形状となり、タッチパネル等の誘電層に用いた場合、部材間の間隙や気泡の原因となり、性能面で悪影響を与える場合がある。

[0012] このような不均一なフィルムが形成されることは、硬化性フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン組成物の硬化物である誘電性フィルムのさらなる応用展開を図る上で、解決すべき課題であり、公知の方法では、フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物を用いて、誘電特性、均一性および平坦性に優れた誘電性フィルムを与えることはできない。

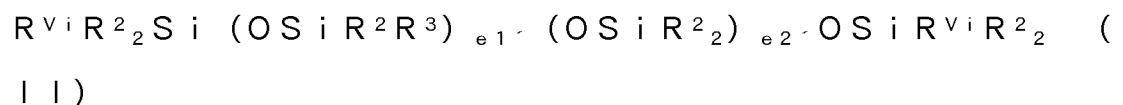
[0013] このため、上記の特許文献11、特許文献12において提案したものと同等以上の誘電性等の特性を備え、かつ、均一性、フィルムの幅方向への平坦性に優れた高誘電性フィルムの提供、およびその用途および製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0014] 上記課題を解決すべく、鋭意検討の結果、本発明者らは、フィルムの幅方向

について、末端の厚みと中央の厚みの差が5.0%以内であり、フィルム中央の厚みが50～1000 μ mの範囲にある、フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルムにより上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。当該、フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物は、透明性に優れ、比誘電率の高い新たな感圧接着剤材料として利用可能である。なお、このような均一性、フィルムの幅方向への平坦性に優れた高誘電性フィルムは、後述するプライマー層およびプライマー層上に積層された平坦化層から構成される高誘電性フィルムであってよく、原料となる硬化性組成物を剥離層を有するセパレータ間に挟み混んだ状態で硬化・積層することにより平坦化層を形成させた高誘電性フィルムであってよく、原料となる硬化性組成物の圧延加工により得られた高誘電性フィルムであってもよい。

[0015] 加えて、本発明者らは、前記フルオロアルキル基がトリフルオロプロピル基であるときに上記課題をより好適に解決できること、前記のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の原料として、下記平均構造式(11)：



{式中、 $R^V i$ は、炭素数2～12のアルケニル基であり、 R^2 は前記同様の基であり、 R^3 は、 $(C_p F_{2p+1})-R-$ (R は前記同様の基であり、 p は前記同様の数である)で表されるフルオロアルキル基であり、かつ、 e は $5 < e_1 + e_2 + 2 < 500$ を満たす数であり、 $(e_1) / (e_1 + e_2)$ の値は0.5～1.0の範囲である。}

で表されるフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンを含有するフルオロアルキル基含有硬化性オルガノポリシロキサン組成物を硬化させてなる場合に、上記課題をさらに好適に解決できることを見出し、本発明に到達した。

[0016] すなわち、本発明の目的は、

〔１〕 フィルムの幅方向について、末端の厚みと中央の厚みの差が５．０％以内であり、フィルム中央の厚みが５０～１０００ μm の範囲にある、フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルム。
により達成される。

〔００１７〕 好適には、本発明の目的は、下記の高誘電性フィルムにより達成される。

〔２〕 フィルム幅が３０ｍｍ以上であり、フィルム面積が９００ mm^2 以上であり、１ｋＨｚ、２５℃における比誘電率が４以上であることを特徴とする、〔１〕に記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルム。

〔３〕 実質的に透明であり、フィルム中央の厚みが１００～９００ μm の範囲にある、〔１〕または〔２〕に記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルム。

〔４〕 ２３℃におけるせん断貯蔵弾性率が１０^３～１０^５Ｐａの範囲にある〔１〕～〔３〕のいずれかに記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルム。

〔００１８〕 特に、好適には、本発明の目的は、硬化性組成物についてプライマー層および平坦化層を設けたフィルム、圧延加工により得られたフィルムまたは剥離層を設けたセパレータ間での硬化により平坦化層を設けたフィルムにより解決される。なお、これらのフィルムは、溶媒フリーとして設計することが可能であり、かつ好ましい。すなわち、本発明の目的は、下記の高誘電性フィルムにより達成される。

〔５〕 プライマー層およびプライマー層上に積層された平坦化層から構成される、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルム。

〔６〕 厚さ５～４０ μm のプライマー層およびプライマー層上に積層された厚さ１０～８００ μm の平坦化層から構成され、上記のプライマー層および平坦化層が共にフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物である、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルム。

リシロキサン硬化物の高誘電性フィルム。

〔７〕圧延加工されてなることを特徴とする、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルム。

〔８〕剥離層を有するセパレータの間で硬化されたことにより形成された平坦化層を有する、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルム。

〔８－１〕溶媒を実質的に含有しないことを特徴とする、〔１〕～〔８〕のいずれかに記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルム。

〔００１９〕また、本発明の目的は、下記の硬化性オルガノポリシロキサン組成物を硬化させてなる高誘電性フィルムにより、達成される。

〔９〕ケイ素原子上の全ての置換基の１０モル％以上が、 $(C_p F_{2p+1})-R-$ （Ｒは炭素原子数１～１０のアルキレン基であり、ｐは１～８の範囲の数である）で表されるフルオロアルキル基であるフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンを少なくとも含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物を硬化させてなる、〔１〕～〔８〕のいずれかに記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルム。

〔１０〕（Ａ）下記構造式（１）：



{式中、 R^1 は、 $(C_p F_{2p+1})-R-$ （Ｒは前記同様の基であり、ｐは１～８の範囲の数である）で表されるフルオロアルキル基または炭素数２～１２のアルケニル基であり、 R^2 は、同一または独立に、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数７～２０のアラルキル基、水酸基、もしくは炭素数１～６のアルコキシ基であり、かつ、全ての R^1 のうち、少なくとも２個は炭素数２～１２のアルケニル基であり、全ての R^1 および R^2 のうち１０モル％以上は、前記のフルオロアルキル基であり、 e_1 は正の数であり、 e_2 は０または正の数であり、 $5 < e_1 + e_2 + 2 < 500$ を満たす。

す数である。}

で表されるフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン、

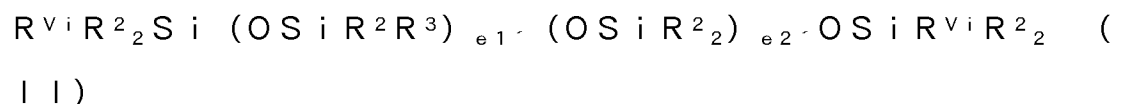
(B) 分子中に少なくとも2個のケイ素結合水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン (A) 成分のアルケニル基の合計量1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.1～1.0モルとなる量、

(C) 有効量のヒドロシリル化反応用触媒、および

(D) 溶媒 (A)～(C)成分の和 100質量部に対して、0～2000質量部

を含有する、フルオロアルキル基含有硬化性オルガノポリシロキサン組成物を硬化させてなる、[1]～[9]のいずれかに記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルム。

[11] 前記(A)が下記平均構造式(11)：



{式中、 $R^V i$ は、炭素数2～12のアルケニル基であり、 R^2 は前記同様の基であり、 R^3 は、 $(C_p F_{2p+1})-R-$ (R は前記同様の基であり、 p は前記同様の数である)で表されるフルオロアルキル基であり、かつ、 $e1$ および $e2$ は $5 < e1 + e2 + 2 < 500$ を満たす数であり、 $(e1) / (e1 + e2)$ の値は0.5～1.0の範囲であり、 $e2$ は0または正の数である。}

で表されるフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンを含有する、[10]に記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルム。

[12] 前記(B)成分が、分子中に $(C_p F_{2p+1})-R-$ (R は前記同様の基であり、 p は前記同様の数である)で表されるフルオロアルキル基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンである、[10]に記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルム。

[0020] また、本発明の目的は、上記の高誘電性フィルムの用途および当該高誘電性

フィルムを備えた積層体およびその用途であり、以下の発明により達成される。

[13] [1] ~ [12] のいずれかに記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルムの電子材料または表示装置用部材としての使用。

[14] [1] ~ [12] のいずれかに記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルムが、剥離層備えたシート状基材に積層された構造を有する積層体。

[15] [1] ~ [12] のいずれかに記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルムを有する、電子部品または表示装置。

[16] 一面に導電層が形成されている基材、及び前記基材の導電層またはその反対側の面に付着されている [1] ~ [12] のいずれかに記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルムを有する、タッチパネル。

[0021] さらに、本発明の目的は、上記高誘電性フィルムの製造方法の発明により達成される。

[17] 工程 (1) : 基材上にフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンを少なくとも含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物を、硬化後の厚さが $40\ \mu\text{m}$ 以下となるように塗布し、硬化させてプライマー層を得る工程、および

工程 (11) : 前記の工程 (1) の後、プライマー層上に、フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンを少なくとも含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物を、硬化後の高誘電性フィルム全体のフィルム中央の厚さが $50\sim 1000\ \mu\text{m}$ となるように塗布し、硬化させて平坦化層を得る工程、を有する、[1] ~ [12] のいずれかに記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルムの製造方法。

[18] 前記の工程 (1) において、基材が剥離面を有する平面状の基材で

あり、フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンを少なくとも含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物が剥離面上に塗布されることを特徴とする、[17]に記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルムの製造方法。

[19] フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンを少なくとも含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物を基材上に塗布した後、硬化前もしくは硬化後に圧延加工を行うことを特徴とする、[1]～[12]のいずれかに記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルムの製造方法。

[20] フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンを少なくとも含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物を、剥離層を有するセパレータの間に挟み混んだ状態で硬化させることを特徴とする、[1]～[12]のいずれかに記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルムの製造方法。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、均一性、フィルムの幅方向への平坦性に優れ、かつ、比誘電率の高いフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物からなる高誘電性フィルムを提供することができる。当該高誘電性フィルムは、取扱作業性に優れ、誘電層、特にトランスデューサー等の誘電層を形成する誘電性フィルム乃至シート状部材であり、ゲル、エラストマー、接着剤等の機能を有してもよい。さらに好適には、当該高誘電性フィルムは、感圧接着層、特に、感圧接着フィルムは、電子材料、表示装置用電子部材、特にセンサー等のトランスデューサー材料としての用途に好適に用いることができ、特に、当該感圧接着フィルムを含むタッチパネル等の表示デバイスを提供することができる利点がある。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルムについて詳細に説明する。

[0024] [厚み、均一性および平坦性]

本発明の高誘電性フィルムは、フィルムの幅方向について、末端の厚みと中央の厚みの差が5.0%以内であり、フィルム中央の厚みが50～1000 μm の範囲にあることを特徴とする。フィルムの幅方向とはフィルムの長さ方向と直角方向であり、一般的には、原料となるフルオロアルキル基含有硬化性オルガノポリシロキサン組成物を基材上に塗布した方向に対して、平面方向に直角な方向を意味する。なお、フィルムの巻取りが行われる場合には巻き取られる方向が長さ方向であり、フィルムの幅方向は、それに直角の方向である。四辺形または略四辺形のフィルムにおいては、フィルムの幅方向は、長軸方向に直角な方向であり、正方形または略正方形フィルムにあっては、当該正方形フィルム各辺に直角または平行の方向のいずれを幅方向としてもよい。

[0025] 本発明の高誘電性フィルムは、フィルムの幅方向について、末端の厚み (μm) と中央の厚み (μm) の差 (絶対値) が5.0%以内であり、4.0%以内であることが好ましく、3.5%以内であることが特に好ましい。なお、当該フィルムは、両端の盛り上がりを含め、実質的に面上に凹凸がない平坦かつ均一な構造であることが好ましく、フィルム幅方向の厚みの最大変位 (差) が5.0%以内であることが好ましく、フィルム全体において厚みの最大変位 (差) が5.0%以内であって、実質的に凹凸を有しない平坦なフィルムであることが特に好ましい。

[0026] 本発明の高誘電性フィルムは、フィルム中央の厚みが50 μm を超えるような一定の厚さを持ったフィルム材料でありながら、フィルム内の厚みの差が殆どない、実質的に平坦な構造を有していることを特徴とする。具体的には、フィルムの幅方向についてフィルム中央の厚みが50～1000 μm の範囲であり、フィルム中央の厚みが100～900 μm の範囲にあることが好ましく、フィルム中央の厚みが200～800 μm の範囲にあることが特に好ましい。フィルム中央の厚みが前記下限未満では、膜厚が薄すぎるために誘電性フィルムとしての用途が限定される場合があり、前記上限を超えると

単層として扱う際に膜厚が厚すぎるために薄型化が求められるタッチパネル等の用途に適合しない場合がある。

[0027] なお、本発明の高誘電性フィルムは、実質的に凹凸を有しない平坦なフィルムであるため、単層だけでなく、複数のフィルム層を重ね合わせて均一な厚い誘電性フィルム層を形成する際に、フィルム間の凹凸に由来する気泡の巻き込み、変形および欠陥を生じにくいという利点を有する。すなわち、本発明の高誘電性フィルムは、 $50 \sim 1000 \mu\text{m}$ の厚みを有するものであるが、複数のフィルムを重ね合わせて $1000 \mu\text{m}$ を超える誘電性フィルム層を形成し、各種トランスデューサーに用いられる大容量の誘電層を形成する目的で用いることが可能である。当該フィルム層からなる誘電層を構成する誘電性フィルムは、本願発明の範囲に包含される。

[0028] 本発明の高誘電性フィルムは、一定の大きさ（面積）を有することが好ましく、フィルム幅が 30 mm 以上であり、フィルム面積が 900 mm^2 以上であることが好ましい。このようなフィルムは、例えば、 30 mm 四方以上の誘電性フィルムであり、フィルム幅が 50 mm 以上で、長さが 50 mm 以上の誘電性フィルムが特に好ましい。本発明の高誘電性フィルムは、実質的に凹凸を有しない平坦なフィルムであり、剥離層上であっても原料の硬化性組成物を均一に塗布して硬化させた構造を有してもよいので、長さ方向については、ロール上に巻取りが可能な長さであっても制限なく用いることができる。また、言うまでもなく、当該高誘電性フィルムは所望の大きさ、形状に切断して用いてもよい。

[0029] [透明性]

本発明の高誘電性フィルムは、フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物であり、着色剤や粒子径の大きいフィラー等を配合しない場合には、実質的に透明である。特に、本発明の高誘電性フィルムは、実質的に透明な感圧接着剤層として使用することができる。ここで、実質的に透明とは、厚さ $50 \sim 1000 \mu\text{m}$ のフィルム状の硬化物を形成させた場合、目視で透明であることを意味するものであり、概ね、波長 450 nm の光の透過率

が空気の値を100%とした場合に80%以上である。

[0030] [比誘電率]

本発明の高誘電性フィルムは、フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物であり、1kHz、25℃における比誘電率が4以上であり、5以上であることが好ましく、6以上であることがより好ましい。後述する、ケイ素原子上の全ての置換基の10モル%以上が、トリフルオロプロピル基等の特定のフルオロアルキル基であるフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンを少なくとも含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物を用いることで、比較的容易に比誘電率が6または7の高誘電性フィルムが設計可能である。

[0031] [機械的物性]

本発明の高誘電性フィルムをタッチパネル等の電子材料、表示装置用電子部材、特にセンサー等のトランスデューサー材料としての用途に用いる場合には、23℃におけるせん断貯蔵弾性率が $10^3 \sim 10^5$ Paの範囲にあることが好ましく、 $1.0 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^4$ Paの範囲にあることがより好ましい。

[0032] その他の機械的物性としては、本願の実施例等に記載の方法で定義される圧縮残留ひずみ(%)が10%未満であることが好ましく、5%未満であることがより好ましく、4%以下であることが特に好ましい。なお、本発明の高誘電性フィルムにおいては、圧縮残留ひずみ(%)が3%未満の材料も設計可能である。

[0033] 同様に、本発明の高誘電性フィルムは、本願の実施例等に記載の方法で定義される圧縮率(%)が15%以上であることが好ましく、18%以上であることがより好ましく、20%以上であることが特に好ましい。

[0034] [粘着力]

本発明の高誘電性フィルムを感圧接着剤または感圧接着層として用いる場合には、厚さ100μmの高誘電性フィルムの両面にポリエチレンテレフタレート(PET)基材(厚さ50μm)を張り合わせた試験片について、23

℃、湿度50%の環境で行ない、速度300mm/min、180度の角度で引き剥がした場合、その粘着力が5N/m以上であることが好ましく、10N/m以上であることがより好ましい。なお、実用上、本発明の高誘電性フィルムを密着させる基材自体に各種処理に基づく粘着力を付与できる場合、粘着力のない高誘電性フィルムを用いることができることは言うまでもない。

[0035] [高誘電性フィルムの構造および製造方法]

本発明の高誘電性フィルムは、フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物からなり、実質的に凹凸を有しない平坦なフィルムである。このような平坦な高誘電性フィルムは、基材上に薄くフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物からなるプライマー層を形成させ、当該プライマー層上にフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物からなる平坦化層を形成した構造により実現可能である。また、硬化性オルガノポリシロキサン組成物を、剥離層を有するセパレータ間に挟み混んだ状態で硬化することで平坦化層を形成した構造により実現可能である。さらに、このような平坦な高誘電性フィルムは、硬化性オルガノポリシロキサン組成物をフィルム状に塗工し、圧延加工後に加熱等によりフィルム状に硬化させることによって実現可能である。なお、プライマー層および平坦化層を用いて得たフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物からなるフィルムを、さらに圧延加工してもよく、剥離層を設けたセパレータ間で塗工乃至硬化されたフィルムをさらに圧延加工してもよい。以下、それらの構造および製造方法について説明する。

[0036] [プライマー層および平坦化層を有する構造および製法]

本発明の高誘電性フィルムは、後述するフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンを少なくとも含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物を、硬化後の厚さが40μm以下となるように塗布し、硬化させてプライマー層を得る工程の後、当該プライマー層上に、フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンを少なくとも含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物を、硬

化後の高誘電性フィルム全体のフィルム中央の厚さが50～1000 μm となるように塗布し、硬化させて平坦化層を得る工程を少なくとも有する高誘電性フィルムの製造方法により得ることができる。フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物からなる薄いプライマー層は、高誘電性フィルム全体の特性を損なうことなく、当該プライマー層上に均一に硬化性オルガノポリシロキサン組成物を塗布することができ、プライマー層無しでフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンを少なくとも含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物を基材上に塗布した場合と異なり、表面が実質的に凹凸を有さない平坦化層を形成することができる。なお、上記の硬化性オルガノポリシロキサン組成物を、剥離層を有するセパレータ間に挟み混んだ状態で、特定の膜厚になるように硬化することで平坦化層を形成する場合には、プライマー層を得る工程を必ずしも有する必要はない。

[0037] 本発明に係る高誘電性フィルムは、後述するフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンを少なくとも含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物を、フィルム状基材、テープ状基材、またはシート状基材（以下、「フィルム状基材」という）に塗工した後、所定の温度条件下で加熱することにより硬化させることにより、前記基材の表面に形成することができる。本発明に係るフルオロアルキル基含有硬化性オルガノポリシロキサン組成物を硬化してなる硬化層、特にフィルム状の誘電層は、積層タッチスクリーン又はフラットパネルディスプレイの構築及び利用に好適である。

[0038] 前記基材は、特に、剥離面を有する平面状の基材であり、フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンを少なくとも含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物が剥離面上に塗布されることが好ましい。このような基材は、セパレータとして機能するので、基材上に積層された本発明の高誘電性フィルムは、僅かな力で円滑に剥離層から引き離して目的とする電子機器等に付着しないし接着させることができるため、取扱作業性に優れるという利点を有する。

[0039] 上記のプライマー層および平坦化層を有するフルオロアルキル基含有オルガ

ノポリシロキサン硬化物は、塗布量をコントロールするだけで所望の厚さで、実質的に凹凸を有しない平坦な高誘電性フィルムを設計できるという利点があり、後述する圧延加工を行わなくても、直接、所望のフィルム幅および長さを有する高誘電性フィルムを効率よく生産できる利点がある。

[0040] 硬化してプライマー層を構成する硬化性オルガノポリシロキサン組成物と、硬化して平坦化層を構成する硬化性オルガノポリシロキサン組成物は同一でも異なってもよいが、実質的に組成が同一のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンを少なくとも含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物を用いることが生産性の見地から望ましい。ただし、プライマー層に用いる硬化性オルガノポリシロキサン組成物として、硬化後の厚みが40 μm となる厚みで基材への均一塗布性に優れた組成を選択し、平坦化層を構成する硬化性オルガノポリシロキサンとして、組成またはポリマー構造の異なるフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンを少なくとも含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物を選択してもよく、プライマー層の組成設計と平坦化層の組成設計によっては、本発明のより好適な実施態様となる場合がありうる。

[0041] 基材の種類として、板紙、ダンボール紙、クレーコート紙、ポリオレフィンラミネート紙、特にポリエチレンラミネート紙、合成樹脂フィルム・シート、天然繊維布、合成繊維布、人工皮革布、金属箔が例示される。特に、合成樹脂フィルム・シートが好ましく、合成樹脂として、ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンが例示される。特に耐熱性が要求される場合には、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンナフタレート（PEN）、液晶ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリエーテルスルホン等の耐熱性合成樹脂のフィルムが好適である。一方、表示デバイス等視認性が求められる用途においては、透明基材、具体的にはポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、PEN等の透明材料が好

適である。

[0042] 上記基材はフィルム状またはシート状であることが好ましい。その厚さは特に制限されないが、通常5～300 μ m程度である。さらに、支持フィルムと感圧接着層の密着性を向上させるために、プライマー処理、コロナ処理、エッチング処理、プラズマ処理された支持フィルムを用いてもよい。また、フィルム状基材の感圧接着層面と反対面には、傷つき防止、汚れ防止、指紋付着防止、防眩、反射防止、帯電防止などの処理などの表面処理されたものであってもよい。

[0043] プライマー層または平坦化層の基材への塗工方法としては、グラビアコート、オフセットコート、オフセットグラビア、オフセット転写ロールコーター等を用いたロールコート、リバースロールコート、エアナイフコート、カーテンフローコーター等を用いたカーテンコート、コンマコート、マイヤーバー、その他公知の硬化層を形成する目的で使用される方法が制限なく使用できる。

[0044] 本発明の高誘電性フィルムが感圧接着剤層、特に、実質的に透明な感圧接着剤フィルムである場合、当該硬化層は、剥離コーティング能を有する剥離層を備えたフィルム基材上に、剥離可能な状態で粘着した積層体フィルムとして取り扱うことが好ましい。

[0045] [圧延加工を用いた製法]

本発明の高誘電性フィルムは、フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンを少なくとも含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物を基材上に塗布した後、硬化反応の前もしくは硬化反応後に、圧延加工を行うことによって得ることができる。圧延加工は、硬化乃至半硬化状態のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物又はフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン半硬化物に対して行うこともできるが、未硬化の硬化性オルガノポリシロキサン組成物を圧延加工した後に、加熱等により硬化させて平坦かつ均一なフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物を得ることが好ましい。また、圧延加工を行う場合、後述する剥離層を有するセパ

レータ間に未硬化の硬化性オルガノポリシロキサン組成物を塗工した積層体全体を圧延加工した後に、加熱等により硬化させて平坦かつ均一なフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物を得ることが特に好ましい。

[0046] 硬化性オルガノポリシロキサン組成物を基材上に塗布する量は特に制限されるものではないが、硬化後のフィルムの厚みが $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、圧延加工が可能な厚みであることが必要である。

[0047] 圧延加工は、硬化性オルガノポリシロキサン組成物を基材上に塗布し、ロール圧延等の公知の圧延方法を用いて行うことができる。なお、硬化乃至半硬化状態のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物又はフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン半硬化物を、必要に応じて略シート状に成型した後、圧延加工を行ってもよい。圧延加工後のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルムは、フィルム中央の厚みが $50\sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であることが必要である。ロール圧延の場合、ロール間の隙間を調整することで、所望の厚さの高誘電性フィルムを設計することができる利点がある。

[0048] 上記のとおり、圧延加工は、硬化性オルガノポリシロキサン組成物を基材上に塗布し、未硬化の状態で行うことが好ましい。具体的には、原料である硬化性オルガノポリシロキサン組成物を好適には剥離層を備えたシート状基材上に塗布し、ロール圧延等で圧延加工した後に、平坦化された硬化性オルガノポリシロキサン組成物を加熱等により硬化させて本発明の高誘電性フィルムを得ることができる。

[0049] 圧延加工前の硬化性オルガノポリシロキサン組成物の基材への塗工方法、基材等は前記同様であり、前記のプライマー層および平坦化層を有するフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物について、さらにロール圧延等の圧延加工を行ってもよい。

[0050] [剥離層を有するセパレータ間での硬化を用いた製法]

上記のとおり、フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンを少なくとも含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、通常の方法で剥離層を有す

る基材上に塗布すると、特に硬化後のフィルムの厚みが $50\mu\text{m}$ 以上となる場合には、プライマー層を用いない限り場合、塗布面が大きく凹んだ不均一な表面を形成しやすい。しかしながら、塗布面に対して剥離層を有する基材を適用し、未硬化の塗布面を各々の基材（セパレータ）で挟み込み、物理的に均一化された平坦化層を形成することで、平坦化された高誘電性フィルムを得ることができる。当該方法を用いた場合、上記のプライマー層を用いることなく平坦化された高誘電性フィルムを得ることができる。なお、上記の平坦化層の形成にあたっては、剥離層を有するセパレータ間に未硬化の硬化性オルガノポリシロキサン組成物が塗布されてなる積層体を、前記のロール圧延等の公知の圧延方法を用いて圧延加工することが好ましい。

[0051] [フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物]

本発明の高誘電性フィルムはフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物であり、好適には、ケイ素原子上の全ての置換基の $10\text{モル}\%$ 以上が、 $(\text{C}_p\text{F}_{2p+1})-\text{R}-$ （ R は炭素原子数 $1\sim 10$ のアルキレン基であり、 p は $1\sim 8$ の範囲の数である）で表されるフルオロアルキル基であるフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンを少なくとも含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物を硬化させてなるものが好ましい。より好適には、本発明の高誘電性フィルムは、以下の（Ａ）～（Ｃ）成分、任意で（Ｄ）成分を含有する、フルオロアルキル基含有硬化性オルガノポリシロキサン組成物を硬化して得られたものであることが好ましく、以下、各成分について説明する。

以下の（Ａ）～（Ｃ）成分、および任意の（Ｄ）溶媒を含有してなるものであり、まず、各成分について説明する。

[0052] [（Ａ）成分]

（Ａ）成分は、硬化性組成物の主剤であり、分子中に少なくとも２個の炭素数 $2\sim 12$ のアルケニル基を有し、ケイ素原子上の全ての置換基の $10\text{モル}\%$ 以上が、 $(\text{C}_p\text{F}_{2p+1})-\text{R}-$ （ R は炭素原子数 $1\sim 10$ のアルキレン基であり、 p は 1 以上 8 以下の整数である）で表されるフルオロアルキル基であ

り、平均重合度が1000以下である、フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンである。

[0053] (A) 成分は、フルオロアルキル基を一定量以上有し、かつ、分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するので、(B) 成分との付加反応（ヒドロシリル化反応）により、架橋して、成形性、反応制御性および透明性に優れ、かつ、比較的高い比誘電率を有する硬化物を与える。その構造は特に制限されるものではなく、直鎖状、分岐鎖状、環状または $R^3SiO_{3/2}$ 単位（3官能性シロキシ単位）または SiO_2 単位（4官能性シロキシ単位）を必須とする樹脂状のオルガノポリシロキサンであってよい。さらに、1種類または2種類以上の、分子構造または平均重合度の異なるオルガノポリシロキサンの混合物であってもよい。しかしながら、誘電層として応用する場合に、高い圧縮率および良好な回復特性を実現し、かつ、低い粘着力が求められる場合には、前記の3官能性シロキシ単位または4官能性シロキシ単位を有しないことが好ましい。特に好適には、(A) 成分は、直鎖状のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンである。

[0054] (A) 成分は、そのケイ素原子上の全ての置換基の10モル%以上、好適には20モル%以上、より好適には、40モル%以上が、 $(C_pF_{2p+1})-R-$ （Rは炭素原子数1～10のアルキレン基であり、pは1以上8以下の整数である）で表されるフルオロアルキル基である。フルオロアルキル基の含有量が、前記下限未満であると、硬化性オルガノポリシロキサン組成物を硬化して得られる硬化物の比誘電率が低下するため不適である。なお、 $(C_pF_{2p+1})-R-$ で表されるフルオロアルキル基におけるフッ素原子の含有量が高い、すなわちpの値が大きい、例えば $p \geq 4$ であり、かつ、Rであるアルキレン基の炭素原子数が少ない場合には、前記のフルオロアルキル基の含有量が、上記範囲の下限に近い値であっても本発明の技術的効果を奏することができる。特に、(A) 成分中のフッ素原子の含有率は、10質量%以上であることが好ましい。なお、フルオロアルキル基としてトリフルオロプロピル基を選択する場合、(A) 成分中のケイ素原子上の全ての置換基の40モル%

以上、特に、50モル%以上とすることが本発明の最も好適な形態の一つである。

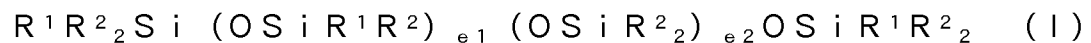
[0055] $(C_p F_{2p+1})-R-$ で表されるフルオロアルキル基は、本発明の(A)成分における必須の官能基であり、(B)成分においても好適な官能基である。かかるフルオロアルキル基は、比誘電率に優れた硬化物を与え、かつ、各成分がフッ素原子を有することで各成分の相溶性を改善し、透明性に優れた硬化物を与える。このようなフルオロアルキル基の具体例としては、トリフルオロプロピル基、ペンタフルオロブチル基、ヘプタフルオロペンチル基、ノナフルオロヘキシル基、ウンデカフルオロヘプチル基、トリデカフルオロオクチル基、ペンタデカフルオロノニル基、ヘプタデカフルオロデシル基である。この中では、誘電特性、経済性、製造容易性、得られる硬化性オルガノポリシロキサン組成物の成形加工性の観点から $p = 1$ の基、すなわちトリフルオロプロピル基が好ましい基である。

[0056] (A)成分は、分子中に少なくとも2個の炭素数2～12のアルケニル基を有する。炭素数2～12のアルケニル基としては、経済性、反応性の観点からビニル基、アリル基、ヘキセニル基、オクテニル基が好ましく、ビニル基およびヘキセニル基がより好ましく使用される。(A)成分中のその他のケイ素原子結合官能基は、特に制限されるものではないが、炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、水酸基、もしくは炭素数1～6のアルコキシ基が挙げられる。炭素数1～12のアルキル基としては、経済性、耐熱性を考慮するとメチル基が好ましい。炭素数6～20のアリール基としては、経済性の観点からフェニル基、メチルフェニル(トリル)基、ナフチル基が好ましい。炭素数7～20のアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基が好ましく使用される。さらに、炭素数1～6のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基が好ましい。なお、(A)成分中のケイ素原子上の全ての置換基の一定量以上は前記のフルオロアルキル基であり、分子中に炭素数2～12のアルケニル基を2以上の有するものであるが、その他のケイ素原子結

合官能基は、メチル基、フェニル基または水酸基であることが好ましく、メチル基およびフェニル基から選ばれることが特に好ましい。

[0057] 好適には、(A)成分は、下記構造式(1)で表される、一定量以上のフルオロアルキル基を有し、少なくとも2個のアルケニル基を有する1種類以上の直鎖状のオルガノポリシロキサンである。かかる(A)成分を用いて得られた硬化物は粘着力が低く、高い圧縮率および良好な回復特性を示す。さらに、例えば0℃以下の低温下においても、上記物性の変化が少ないため、タッチパネル等の表示デバイスの誘電層として応用した場合、低圧力下においても圧力応答性に優れ、幅広い温度域で安定した高いセンサー感度を実現しうる。

構造式：



[0058] 式中、 R^1 で表される置換基は、同一または独立に、前記のフルオロアルキル基または炭素数2～12のアルケニル基であり、それらの具体例は前記同様である。また、 R^2 で表される置換基は、同一または独立に、炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、水酸基、もしくは炭素数1～6のアルコキシ基であり、かつ、全ての R^1 のうち、少なくとも2個は炭素数2～12のアルケニル基である。好適には、(A)成分中の炭素数2～12のアルケニル基の含有量は0.01～1.00質量%、0.02～0.25質量%であってよく、前記のフルオロアルキル基および炭素数2～12のアルケニル基以外の基は、メチル基、フェニル基または水酸基であることが好ましく、メチル基またはフェニル基が特に好ましい。

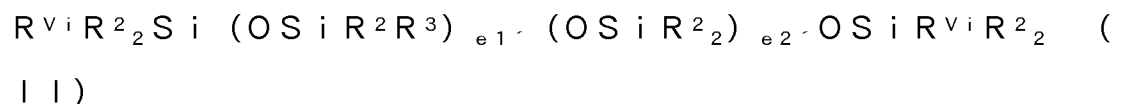
[0059] さらに、全てのケイ素原子上の全ての置換基(R^1 および R^2)の10モル%以上、好適には20モル%以上、より好適には、40モル%以上が、前記のフルオロアルキル基、好適にはトリフルオロプロピル基である。フルオロアルキル基の含有量が、前記下限未満であると、硬化性オルガノポリシロキサン組成物を硬化して得られる硬化物の比誘電率が低下するため不適である。

[0060] 式中、 e_1 および e_2 の値は、(A) 成分中の各シロキサン単位の平均重合度であり、 e_1 は正の数であり、 e_2 は 0 または正の数であり、かつ、 $5 < e_1 + e_2 + 2 < 500$ を満たす。なお、これらの値は平均重合度であり、(A) 成分が 2 以上の成分からなる混合物である場合には、混合物全体として (A) 成分の平均重合度 $e_1 + e_2 + 2$ が上記範囲となる。(A) 成分であるオルガノポリシロキサンの重合度は、 ^{29}Si NMR を用いたピーク強度の積分比により決定可能であり、平均重合度の好適な範囲については前記同様である。

[0061] 本発明の (A) 成分は、前記の要件を満たす 1 種のオルガノポリシロキサンであってもよく、また、少なくとも 2 種のオルガノポリシロキサンの混合物であってもよい。少なくとも 2 種のオルガノポリシロキサンである場合、その混合物の平均重合度が前記の範囲であればよく、各々のオルガノポリシロキサンが分子中に 2 以上の炭素数 2 ～ 12 のアルケニル基を有し、かつ、ケイ素原子上の全ての置換基の 10 モル%以上が前記のフルオロアルキル基であるオルガノポリシロキサンであることがより好ましい。

[0062] 本発明の (A) 成分において、前記のフルオロアルキル基は側鎖にあっても分子鎖末端にあってもよいが、特に好適には、下記構造式 (I) で表される、分子鎖両末端に炭素数 2 ～ 12 のアルケニル基を有する、フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンコポリマーである。

構造式：



式中、 R^{vi} は、炭素数 2 ～ 12 のアルケニル基であり、前記同様の基が例示される。

R^2 は前記同様の基であり、 R^3 は、 $(\text{C}_p\text{F}_{2p+1})\text{-R-}$ (R は前記同様の基であり、 p は前記同様の数である) で表されるフルオロアルキル基であり、前記同様の基が例示される。さらに、上記構造において、 e_1 および e_2 は $5 < e_1 + e_2 + 2 < 500$ を満たす数であり、 $(e_1) / ($

$e_1' + e_2'$ の値は 0.5 ~ 1.0 の範囲である。なお、上記範囲において、全ての R^{Vi} 、 R^2 および R^3 のうち 10 モル%以上は、前記のフルオロアルキル基 (R^3) であるという条件は、自動的に満たされる。すなわち、 $e_1' + e_2' + 2 > 5$ かつ $(e_1') / (e_1' + e_2')$ が 0.5 以上なので、 $e_1' + e_2'$ が 3 より大きく、かつ、 e_1' は e_2' 以上の値なので、 $[R^3] = e_1' / (2 \times e_1' + 2 \times e_2' + 6) \times 100$ モル%の値は、 $1.5 / 12 \times 100 = 12.50$ モル%より大きい。

[0063] 好適には、 R^{Vi} はビニル基またはヘキセニル基であり、 R^2 はメチル基、フェニル基または水酸基であり、前記のフルオロアルキル基は、好適にはトリフルオロプロピル基である。

[0064] 式中、 $(e_1') / (e_1' + e_2')$ が 0.5 以上であることは、コポリマーを構成する、 $OSiR^2R^3$ で示されるフルオロアルキル基を有するジシロキサン単位の数、フルオロアルキル基を有しないジシロキサン単位の数以上であることを意味する。 $(e_1') / (e_1' + e_2')$ の値は、0.6 ~ 1.0 の範囲であることが好ましく、0.65 ~ 1.0 の範囲であることがより好ましい。特に好適には、 e_2' が 0 であり、上記値は 1.0 である。なお、(A) 成分であるオルガノポリシロキサンの重合度は、 ^{29}Si NMR を用いたピーク強度の積分比により決定可能であり、平均重合度の好適な範囲については前記同様である。

[0065] 本発明の (A) 成分の具体例としては、両末端トリメチルシリルーポリジメチルメチルビニルメチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシリルーポリメチルビニルメチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、両末端ジメチルビニルシリルーポリジメチルメチルビニルメチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、両末端ジメチルビニルシリルーポリジメチルメチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、両末端ヒドロキシジメチルシリルーポリメチルビニルメチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、両末端ヒドロキシジメチルシリルーポリジメチルメチルビニルメチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、両末端ジメチルフ

エニルシリル-ポリメチルビニルメチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、両末端ジメチルフェニルシリル-ポリジメチルメチルビニルメチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、両末端ジメチルビニルシリル-ポリジメチルメチルフェニルメチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、両末端ジメチルフェニルメチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、両末端ジメチルビニルシリル-ポリジメチルメチルフェニルメチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、両末端ヒドロキシジメチルシリル-ポリメチルビニルメチルフェニルメチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、両末端ヒドロキシジメチルシリル-ポリジメチルメチルフェニルメチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、両末端ジメチルビニルシリル-ポリメチルトリフルオロプロピルシロキサン等が挙げられる。両末端ジメチルビニルシリル-ポリジメチルメチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体が最も好ましい。

[0066] 本発明の（Ａ）成分は、その使用量は、（Ａ）～（Ｃ）成分の和（全体を１００質量％とする）に対して２０～９９質量％の量であり、好適には３０～８０質量％、より好適には４０～７０質量％である。上記範囲の上限以下であると、本組成物を硬化してなる硬化物の力学強度が十分高く、一方、上記範囲の下限以上であると、好適に、該硬化物が低粘着性の弾性ゲル層として機能するからである。

[0067] [(B)成分]

(B) 成分は、本発明に係るフルオロアルキル基含有硬化性オルガノポリシロキサン組成物の架橋剤であり、分子中に少なくとも2個のケイ素結合水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンである。当該オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、フッ素原子を有しても有しなくてもよいが、フッ素含有基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンであることが好ましい。

[0068] (B) 成分であるオルガノハイドロジェンポリシロキサンは特に

限定されず、直鎖状、環状、樹脂状、及び一部分岐を有する直鎖状のいずれであってもよく、T単位（すなわち $\text{Y Si O}_{3/2}$ 、Yはケイ素原子結合水素原子、一価有機基（フッ素原子含有有機基を含む）、水酸基またはアルコキシ基）またはQ単位（すなわち $\text{Si O}_{4/2}$ ）を有するものであってよい。また、粘度も特に限定されず、取り扱いの容易さから、25℃における粘度は、JIS K 7117-1に準拠し、B型粘度計を用いて測定した場合に、1～100,000 mPa・sの範囲であることが好ましい。（A）成分との混合容易性の観点から、常温で液状であることが好ましく、ケイ素原子数2～300のオルガノハイドロジェンポリシロキサンが特に好適である。

[0069] ケイ素結合水素原子を有するシロキサン単位についても制限はなく、 $(\text{R}_2\text{H Si O}_{1/2})$ 単位、 $(\text{RHSi O}_{2/2})$ 単位、および $(\text{HSi O}_{3/2})$ 単位のいずれの単位であっても良いが、分子中に少なくとも2個のケイ素結合水素原子を有する必要がある。ここで、Rは、オルガノポリシロキサン（A）において使用可能な同一、または異なる炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、水酸基、炭素数1～6のアルコキシ基、および $(\text{C}_p\text{F}_{2p+1})-\text{R}-$ （Rは前記同様の基であり、pは前記同様の数である）で表されるフルオロアルキル基である。

[0070] （A）成分との親和性および本発明の硬化性組成物を硬化して得られる硬化物の比誘電率の向上の観点から、（B）成分であるオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、分子中にフッ素含有基、好適には前記のフルオロアルキル基、特に、トリフルオロプロピル基を有することが好ましい。フルオロアルキル基の含有量は特に限定されるものではないが、1分子中に、全有機基中、好ましくは5～75モル%、より好ましくは5～70モル%、さらに好ましくは10～60モル%のフッ素原子含有有機基を有してよい。

[0071] 好ましい（B）成分としては、M単位（すなわち $\text{R}^6_3\text{Si O}_{1/2}$ ）及びT単位（ $\text{R}^6\text{Si O}_{3/2}$ ）からなるレジン状オルガノポリシロキサン、M単位及びD単位（ $\text{R}^6_2\text{Si O}_{2/2}$ ）からなる線状オルガノポリシロキサン、並びに、M単位、D単位、及びT単位もしくはQ単位からなるレジン状オルガノポリシロ

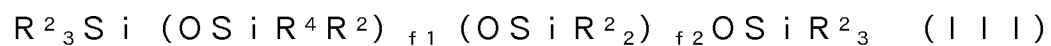
キサンが挙げられる。M単位及びT単位からなるオルガノポリシロキサンとしては、例えばM単位のR⁶の一部または全部が水素原子であり、T単位のR⁶の一部または全部がフッ素原子含有有機基、例えば3, 3, 3-トリフルオロプロピル基を有するものが挙げられる。M単位及びD単位からなるオルガノポリシロキサンとしては、例えば、M単位のR⁶の少なくとも一部が水素原子であり、D単位のR⁶の一部または全部が前記のフルオロアルキル基、特に、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基を有するものが挙げられる。M単位、D単位、及びT単位からなるオルガノポリシロキサンとしては、M単位のR⁶の一部または全部が水素原子であり、D単位及びT単位のR¹の一部または全部が前記のフルオロアルキル基、例えば、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基であるものが挙げられる。

[0072] 具体例としては、両末端トリメチルシリルーポリジメチルメチルハイドロジェンシロキサン共重合体、両末端トリメチルシリルーポリメチルハイドロジェンシロキサン、両末端トリメチルシリルーポリジメチルメチルハイドロジェンメチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシリルーポリメチルハイドロジェンメチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、両末端ジメチルハイドロジェンシリルーポリジメチルメチルハイドロジェンシロキサン共重合体、両末端ジメチルハイドロジェンシリルーポリジメチルシロキサン、両末端ジメチルハイドロジェンシリルーポリジメチルメチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、両末端ジメチルハイドロジェンシリルーポリメチルハイドロジェンメチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、両末端ジメチルハイドロジェンシリルーポリジメチルメチルハイドロジェンメチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、両末端ジメチルハイドロジェンシリルーポリメチルトリフルオロプロピルシロキサン、両末端ヒドロキシジメチルシリルーポリメチルハイドロジェンシロキサン、両末端ヒドロキシジメチルシリルーポリメチルハイドロジェンメチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、両末端ヒドロキシジメチルシリルーポリジメチルメチルハイドロジェンメチルトリフルオロプロピルシロキサ

ン共重合体、両末端ジメチルフェニルシリルーポリメチルハイドロジェンシロキサン、両末端ジメチルフェニルシリルーポリメチルハイドロジェンメチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、両末端ジメチルフェニルシリルーポリジメチルメチルハイドロジェンメチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、両末端ジメチルハイドロジェンシリルーポリジメチルメチルフェニルシロキサン共重合体、両末端ジメチルハイドロジェンシリルーポリジメチルメチルフェニルメチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、両末端ジメチルハイドロジェンシリルーポリメチルフェニルメチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、両末端ヒドロキシジメチルシリルーポリメチルハイドロジェンメチルフェニルシロキサン共重合体、両末端ヒドロキシジメチルシリルーポリメチルハイドロジェンメチルフェニルメチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、両末端ジメチルトリフルオロプロピルシリルーポリジメチルメチルハイドロジェンシロキサン共重合体、両末端ジメチルトリフルオロプロピルシリルーポリメチルハイドロジェンシロキサン、ジメチルメチルハイドロジェンシクロポリシロキサン、メチルハイドロジェンシクロポリシロキサン、メチルハイドロジェンメチルトリフルオロプロピルシクロポリシロキサン、ジメチルメチルハイドロジェンメチルトリフルオロプロピルシクロポリシロキサン、メチルフェニルメチルハイドロジェンメチルトリフルオロプロピルシクロポリシロキサン、1, 1, 3, 5, 5-ペンタメチルー3-トリフルオロプロピルトリシロキサン、トリス（ジメチルシロキシシリル）トリフルオロプロピルシラン、 $(Me_3SiO_{1/2})$ 単位、 $(Me_2HSiO_{1/2})$ 単位、および $(SiO_{4/2})$ 単位からなるポリシロキサン、 $(Me_2HSiO_{1/2})$ 単位および $(SiO_{4/2})$ 単位からなるポリシロキサン、 $(Me_3SiO_{1/2})$ 単位、 $(Me_2HSiO_{1/2})$ 単位、および $(TfpSiO_{3/2})$ 単位からなるポリシロキサン、 $(Me_2HSiO_{1/2})$ 単位、および $(TfpSiO_{3/2})$ 単位からなるポリシロキサン、 $(Me_3SiO_{1/2})$ 単位、 $(MeHSiO_{2/2})$ 単位、および $(TfpSiO_{3/2})$ 単位からなるポリシロキサン、 $(Me_2HSiO_{1/2})$ 単位、 $(MeHSiO_{2/2})$ 単位、および $(TfpSiO_{3/2})$ 単位からなるポリシロキサン、 $(Me_2$

H Si O_{1/2})単位、(Tfp Si O_{3/2})単位、および(Me Si O_{3/2})単位からなるポリシロキサン、(Me₂H Si O_{1/2})単位、(Tfp Si O_{3/2})単位、および(P h Si O_{3/2})単位からなるポリシロキサン、(Me₂H Si O_{1/2})単位、および(P h Si O_{3/2})単位からなるポリシロキサン、(Me₂H Si O_{1/2})単位、(Tfp Si O_{3/2})単位、および(Si O_{4/2})単位からなるポリシロキサン等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いても良く、また、少なくとも2種のオルガノポリシロキサンの混合物であっても良い。ここで、Meはメチル基を、Phはフェニル基を、Tfpはトリフルオロプロピル基を表す。

[0073] 本発明において、好ましい(B)成分は、直鎖状またはT単位を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンであり、特に、下記平均単位式(ⅠⅠⅠ)または(ⅠⅤ)で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンが例示される。



[0074] 式(ⅠⅠⅠ)中、R⁴は、(C_pF_{2p+1})-R- (Rは前記同様の基であり、pは前記同様の数である)で表されるフルオロアルキル基またはケイ素原子結合水素原子であり、フルオロアルキル基としては前記同様の基が例示され、好適にはトリフルオロプロピル基である。R²は前記同様の基であり、メチル基、フェニル基または水酸基である。また、式(ⅠⅠⅠ)中、全てのR⁴のうち、少なくとも2個はケイ素原子結合水素原子であり、f₁およびf₂は0または正の数であり、5 < f₁ + f₂ < 148を満たす数である。より好適には、R²はメチル基であり、f₁は10 < f₁ + f₂ < 100の範囲の数であり、全てのR⁴のうち、少なくとも5モル%以上が前記のフルオロアルキル基であり、残りのR⁴がケイ素原子結合水素原子であることが好ましい。

[0075] 式(ⅠⅤ)中、R⁵は、(C_pF_{2p+1})-R- (Rは前記同様の基であり、pは前記同様の数である)で表されるフルオロアルキル基であり、R²は前記同様の基であり、かつ、f₃およびf₄は正の数であり、かつf₃ + f₄は式(ⅠⅤ)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンの重量平均分子

量が400～10000となる範囲の数である。

[0076] 本発明の（B）成分は、公知の製造方法、例えば、フッ素原子含有有機基もしくは非含有有機基および／または反応性官能基を有するアルコキシシラン類、クロロシラン類、またはシロキサン類を酸または塩基化合物、もしくはその両者の存在下、もしくは非存在下において、加水分解および縮合反応を少なくとも含む反応や、開環重合を含む反応にて製造することができる。特に、フルオロアルキル基を有する（B）成分は、フルオロアルキル基を有するアルコキシシラン類を原料として用いる加水分解および縮合反応を少なくとも含む方法や、開環重合反応を含む方法にて製造することができる。

[0077] 本発明の組成物における（B）成分の使用量は、（A）成分中のアルケニル基の合計量1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.1～3.0モルとなる量である。また、特に、（A）成分が本質的に直鎖状である場合、（A）成分中のアルケニル基の合計量1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.1～1.0モルとなる量が好ましい。（B）成分の使用量が上記下限未満であると、本組成物の硬化が不十分となる場合がある。一方、（B）成分の使用量が上記上限を超えると、本発明の組成物を硬化させた場合に弾性ゲルを得ることができない場合があり、粘着力が低く、高い圧縮率および良好な回復特性を示すゲル状硬化物またはエラストマー状硬化物を得られない場合がある。より好適な（B）成分の使用量は、本質的に直鎖状である（A）成分中のアルケニル基の合計量1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.2～0.80モル、0.25～0.75モル、さらに好適には、0.35～0.75モルとなる量である。

[0078] [（C）成分]

（C）成分であるヒドロシリル化反応用触媒は、ヒドロシリル化反応を促進することができる限り特定のものに限定されない。ヒドロシリル化反応触媒として、これまでに多くの金属及び化合物が知られており、それらの中から適宜選択して本発明に用いることができる。ヒドロシリル化反応触媒の例として、具体的には、白金系触媒、パラジウム系触媒、ロジウム系触媒が例示

され、好ましくは、白金系触媒である。この白金系触媒として、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のカルボニル錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金のオレフィン錯体が例示され、特に、(A)成分との相溶性が良好であることから、白金のアルケニルシロキサン錯体であることが好ましい。この白金のアルケニルシロキサン錯体において、アルケニルシロキサンとしては、例えば、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,1,3,3-テトラビニルジメチルジシロキサンが挙げられる。なお、ヒドロシリル化反応を促進する触媒としては、鉄、ルテニウム、鉄／コバルトなどの非白金系金属触媒を用いてもよい。

[0079] ヒドロシリル化反応用触媒の使用量は、有効量であり、本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化を促進する量であれば特に限定されない。具体的には、(A)～(C)成分の和（全体を100質量%とする）に対して、この触媒中の金属原子が質量単位で0.01～1,000ppm、好適には(C)成分中の白金金属原子が、0.1～500ppmの範囲内となる量である。これは、(C)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、硬化が不十分となる場合があり、上記範囲の上限を超えると、不経済であるほか得られる硬化物の着色等、透明性に悪影響を及ぼす場合がある。

[0080] [(D) 溶媒]

本発明に係るフルオロアルキル基含有硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、そのまま硬化反応に供することができるが、一方、該組成物が固形状である場合や粘ちょう液状である場合には、その混和性および取り扱い性を向上させるため、必要に応じて有機溶媒を使用することもできる。特に、本発明のフルオロアルキル基含有硬化性オルガノポリシロキサン組成物をフィルム状に塗工する場合、全体粘度が100～50,000mPa・sとなる範囲に、溶媒を用いて粘度調整をすることが好ましく、溶媒で希釈する場合、上記の(A)～(C)成分の和（100質量部）に対して、0～2000質量部の範囲で用いることができる。すなわち、本発明組成物において、(D) 溶媒は、0質量部であってもよく、好ましい。特に、本発明のフルオロア

ルキル基含有硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、低重合度のポリマーを選択しているために、溶媒フリーとする設計が可能であり、硬化して得られるフィルム中にフッ素系溶媒、有機溶媒等が残留せず、環境負荷の問題および電子デバイスへの溶媒の影響を解消できる利点がある。

[0081] ここで使用する有機溶媒としては、組成物中の全構成成分または一部の構成成分を溶解させ得る化合物であれば、その種類は特に限定されず、沸点が80℃以上200℃未満のものが好ましく使用される。例えば、i-プロピルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、メシチレン、1,4-ジオキサン、ジブチルエーテル、アニソール、4-メチルアニソール、エチルベンゼン、エトキシベンゼン、エチレングリコール、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、2-メトキシエタノール（エチレングリコールモノメチルエーテル）、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、1-エトキシ-2-プロピルアセテート、オクタメチルシクロテトラシロキサン、及びヘキサメチルジシロキサン等の非ハロゲン系溶媒、トリフルオロメチルベンゼン、1,2-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、1,3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、1,4-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、トリフルオロメチルククロベンゼン、トリフルオロメチルフルオロベンゼン、ハイドロフルオロエーテル等のハロゲン系溶媒が挙げられる。これらの有機溶媒は単独で用いてもよく、二種以上を混合して使用してもよい。硬化性組成物中のフルオロアルキル基含有量が高いほど、上記のハロゲン系溶媒の使用比率を高める必要がある。

[0082] ここで使用する有機溶媒の量は、前記（A）～（C）成分の和を100質量部としたとき、0～2,000質量部の範囲が好ましく、5～500質量部、10～300質量部がより好ましい。なお、本発明の高誘電性フィルムの使用に応じ、有機溶媒の量は実質的に0質量部であり、溶媒フリーとするこ

とが好ましい。

[0083] 本発明に係るフルオロアルキル基含有硬化性オルガノポリシロキサン組成物の25℃における粘度は、特に限定されないが、好ましくは、100～100,000 mPa・sの範囲内、さらに好ましくは300～10,000 mPa・s、特に好ましくは1,000～8,000 mPa・sの範囲内である。好ましい粘度範囲に設定する目的で、上記の有機溶媒の使用量を調整することも可能である。

[0084] 本発明に係るフルオロアルキル基含有硬化性オルガノポリシロキサン組成物には上記の成分の他に、本発明の目的を損なわない限り、必要に応じてこれら以外の成分を添加配合することができる。他の成分としては、ヒドロシリル化反応抑制剤、離型剤、絶縁性添加剤、接着性向上剤、耐熱性向上剤、充填剤、顔料その他従来公知の各種添加剤が例示される。例えば、全体の粘度調整や、誘電性の向上などの機能性改善を目的として、無機充填剤を配合することもできる。

[0085] ヒドロシリル化反応抑制剤は、(A)成分および(B)成分との間で起こる架橋反応を抑制して、常温での可使時間を延長し、保存安定性を向上するために配合するものである。従って、本発明の硬化性組成物にとって、実用上、必然的に配合される成分である。

[0086] ヒドロシリル化反応抑制剤として、アセチレン系化合物、エンイン化合物、有機窒素化合物、有機燐化合物、オキシム化合物が例示される。具体的には、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、フェニルブチノール等のアルキンアルコール；3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-イン等のエンイン化合物；1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラヘキセニルシクロテトラシロキサン等のメチルアルケニルシクロシロキサン；ベンゾトリアゾールが例示される。

- [0087] ヒドロシリル化反応抑制剤の配合量は、本発明のフルオロアルキル基含有硬化性オルガノポリシロキサン組成物の常温での可使時間を延長し、保存安定性を向上するのに有効な量である。通常、成分（A）100質量%当り0.001～5質量%の範囲内であり、好ましくは0.01～2質量%の範囲内であるが、本成分の種類、白金系触媒の性能と含有量、（A）成分中のアルケニル基量、（B）成分中のケイ素原子結合水素原子量などに応じて適宜選定するとよい。
- [0088] 本発明に係るフルオロアルキル基含有硬化性オルガノポリシロキサン組成物を薄膜状に硬化して得られるフィルム状またはシート状の硬化物は、トランسدューサーを構成する電気活性フィルム（誘電層または電極層）に好適に利用できるものであるが、薄膜形成時に硬化層の離型性が悪いと、特に高速で誘電性フィルムを製造した場合に、型離れに起因して誘電性フィルムが破損する場合がある。また、タッチパネル等に用いる誘電層としては、低圧下での感度向上のため、接着性の低減を求められる場合がある。本発明に係るフルオロアルキル基含有硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、フィルムにダメージを与えることなくフィルムの製造速度を向上させることができ、かつ、その他の離型剤の添加により、さらに粘着性を低減できる場合がある。
- [0089] 本発明に係るフルオロアルキル基含有硬化性オルガノポリシロキサン組成物に適用可能な離型性向上添加剤（＝離型剤）としては、例えば、カルボン酸系離型剤、エステル系離型剤、エーテル系離型剤、ケトン系離型剤、アルコール系離型剤等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、前記離型剤としては、ケイ素原子を含まないもの、ケイ素原子を含むもの、又は、これらの混合物を使用することができる。これらの具体例は、特許文献1（国際特許公開2014-105959号公報）と同様である。
- [0090] 絶縁破壊特性向上剤は、電気絶縁性向上剤であることが好ましく、アルミニウム又はマグネシウムの水酸化物又は塩、粘土鉱物、及び、これらの混合物

、具体的には、ケイ酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、焼成クレイ、モンモリロナイト、ハイドロタルサイト、タルク、及び、これらの混合物からなる群から選択することができる。また、当該絶縁性向上剤は、公知の表面処理方法で処理されていてもよい。これらの具体例は、特許文献１（国際特許公開２０１４－１０５９５９号公報）と同様である。

[0091] 接着性向上剤は、本発明のフルオロアルキル基含有硬化性オルガノポリシロキサン組成物が硬化途上で接触している基材への接着性向上のためのものである。該組成物の硬化物である誘電層を再剥離しない場合に、有効な添加剤である。接着性向上剤として、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の有機官能性アルコキシシラン化合物、そのシロキサン誘導体、特にフッ素含有有機基で置換された鎖状または三次元樹脂状のシロキサン誘導体が例示される。なお、本発明のフルオロアルキル基含有硬化性オルガノポリシロキサン組成物について、低粘着性が求められる場合には、接着性向上剤を添加しないことが好ましい。

[0092] その他の任意成分として、本発明の技術的効果を損なわない限り、フェノール系、キノン系、アミン系、リン系、ホスファイト系、イオウ系、チオエーテル系などの酸化防止剤；トリアゾール系、ベンゾフェノン系などの光安定剤；リン酸エステル系、ハロゲン系、リン系、アンチモン系などの難燃剤；カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤などからなる１種類以上の帯電防止剤；染料、顔料などが例示される。

[0093] 本発明にかかる組成物において、充填剤は、所望により用いても、用いなくてもよい。充填剤を用いる場合には無機充填剤及び有機充填剤のいずれか又は両方を用いることができる。用いる充填剤の種類は特に限定されないが、例えば、高誘電性充填剤、導電性充填剤、絶縁性充填剤および補強性充填剤が挙げられ、これらの１種以上を用いることができる。特に、本発明の組

成物には、その透明性、塗工性および取扱作業性を損なわない範囲で、粘度の調整または機能性の付与を目的として、高誘電性充填剤、導電性充填剤、絶縁性充填剤および補強性充填剤からなる群から選択される１種以上の充填剤を含有することができる。充填剤の一部または全部は、１種類以上の表面処理剤により表面処理されていてもよい。

[0094] 充填剤は、１種類または２種類以上であってよく、その形状は、特に限定されるものではなく、粒子状、板状、針状、繊維状等の任意の形状のものを用いることができる。フィラーの形状が粒子の場合、フィラーの粒子径は特に限定されるものではないが、例えばレーザー光回折法で測定した場合、その体積平均粒子径は、例えば、 $0.001 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲とすることができる。また、フィラーの使用目的によって、フィラーの体積平均粒子径は、 $300 \mu\text{m}$ 以下、 $200 \mu\text{m}$ 以下、 $100 \mu\text{m}$ 以下、 $10 \mu\text{m}$ 以下、或いは、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上、 $1 \mu\text{m}$ 以上とすることができる。フィラーの形状が板状、針状、繊維状等の異方性の場合、フィラーのアスペクト比は 1.5 以上、 5 以上、または 10 以上であることができる。体積平均粒子径が $0.01 \mu\text{m}$ 以下で、かつ最大粒子の粒子径が $0.02 \mu\text{m}$ 以下の微粒子を用いると、実質的に透明性の高い硬化物、とくに誘電層フィルムを製造することができる。

[0095] 本発明のフルオロアルキル基含有硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、上記（Ａ）～（Ｃ）成分を均一に混合することにより、また、必要に応じてその他任意の成分を添加して、均一に混合することにより調製することができる。各種攪拌機あるいは混練機を用いて、常温で混合すればよいが、混合中に硬化しない成分の組合せであれば、加熱下で混合してもよい。

[0096] 混合中に硬化しなければ、各成分の配合順序は特に制限されるものではない。混合後、直ちに使用しないときは、（Ｂ）成分と（Ｃ）成分が同一の容器内に存在しないように複数の容器に分けて保管しておき、使用直前に全容器内の成分を混合することが好ましい。

[0097] 本発明の、フルオロアルキル基含有硬化性オルガノポリシロキサン組成物の

硬化反応は、通常、該組成物を加熱あるいは活性エネルギー線にさらすことにより達成される。熱による硬化反応温度は、特に限定されないが、50℃以上200℃以下が好ましく、60℃以上200℃以下がより好ましく、80℃以上180℃以下がさらに好ましい。また、硬化反応にかかる時間は、上記（A）、（B）、（C）成分の構造に依存するが、通常1秒以上3時間以下である。一般的には、90～180℃の範囲内で10秒～30分保持することにより硬化物を得ることができる。

[0098] 硬化反応に使用され得る活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、及び放射線等が挙げられるが、実用性の点で紫外線が好ましい。紫外線により硬化反応を行なう場合は、使用する紫外線に対して高い活性を有するヒドロシリル化反応用触媒、例えばビス（2，4－ペンタジエニル）白金錯体、（メチルシクロペンタジエニル）トリメチル白金錯体、を添加することが望ましい。紫外線発生源としては高圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、Xe－Hgランプ、及びディープUVランプ等が好適であり、その際の照射量は、100～8,000 mJ/cm²が好ましい。

[0099] 本発明の硬化物は、上記のフルオロアルキル基含有硬化性オルガノポリシロキサン組成物を硬化してなることを特徴とする。硬化物の形状は特に限定されず、例えば、シート状、フィルム状、テープ状が挙げられる。特に、上記のフルオロアルキル基含有硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、硬化速度が大きく、フィルムなどの成形品を製造するための加工性が良好であり、所望の厚み、形状の硬化物を効率よく生産することができる。

[0100] 上記の硬化物は、粘着力が小さく、弾性と粘性のバランスに優れたゲルまたはエラストマーであり、高い比誘電率、高い圧縮率および良好な回復特性のため、基材間の中間層に用いた場合、圧力応答性に優れ、かつ、長時間にわたって当該特性が維持されるという顕著な物理特性を有する。

[0101] [誘電層としての使用]

本発明の高誘電性フィルムは、特に、実質的に透明な誘電層として使用することができる。

本発明のフルオロアルキル基含有硬化性オルガノポリシロキサン組成物を硬化してなる硬化物は、電子材料、表示装置用部材またはトランスデューサー用部材（センサー、スピーカー、アクチュエーター、およびジェネレーター用を含む）として有用であり、当該高誘電性フィルムの好適な用途は、電子部品または表示装置の部材である。特に、透明な高誘電性フィルムは、表示パネルまたはディスプレイ用の部材として好適であり、画面を指先等で接触することにより機器、特に電子機器を操作可能な所謂タッチパネル用途に特に有用である。

[0102] [表示パネルまたはディスプレイ用の部材]

本発明の高誘電性フィルムは、積層タッチスクリーン又はフラットパネルディスプレイの構築及び利用に使用することができ、その具体的な使用方法は、誘電層または感圧接着層の公知の使用方法を特に制限なく用いることができる。

[0103] 例えば、本発明の高誘電性フィルムは、特表 2014-522436 号または特表 2013-512326 等で開示された光学的に透明なシリコン層として、タッチパネル等の表示デバイスの製造に用いることができる。例えば、本発明の高誘電性フィルムは粘着性用途にも転用することができ、特表 2013-512326 に記載の粘着層または粘着フィルムとして、特に制限なく用いることができる。

[0104] 一例として、本発明にかかるタッチパネルは、一面に導電層が形成されている伝導性プラスチックフィルム等の基材、及び当該導電層が形成された側またはその反対側の面に付着されている本発明の高誘電性フィルムを含むタッチパネルであってよい。当該基材は、シート状またはフィルム状基材であることが好ましく樹脂フィルムまたはガラス板が例示される。また、前記伝導性プラスチックフィルムは、一面にITO層が形成されている樹脂フィルムまたはガラス板、特に、ポリエチレンテレフタレートフィルムであってよい。これらは、前記の特表 2013-512326 等を開示されている。なお、本発明の高誘電性フィルムの密着性改善の見地から、これらの基材上に、

前記の接着性向上剤（シロキサン誘導体等）を用いてプライマー処理を行うことが特に好ましい。また、高誘電性フィルム表面を活性化させることで接着性を向上させることも可能である。その際、フィルムに対してプラズマ処理やコロナ放電処理等、既知の表面処理方法を用いることができる。

[0105] その他、本発明の高誘電性フィルムは、タッチパネル等の表示デバイスの製造に用いる偏光板用接着フィルムとして用いてもよく、特開2013-065009号公報に記載のタッチパネルとディスプレイモジュール間の貼合に用いる感圧接着層として用いてもよい。

産業上の利用可能性

[0106] 本発明の高誘電性フィルムの用途としては、上記に開示した他に何ら制約はなく、本発明の高誘電性フィルムはテレビ受像機、コンピューター用モニター、携帯情報端末用モニター、監視用モニター、ビデオカメラ、デジタルカメラ、携帯電話、携帯情報端末、自動車などの計器盤用ディスプレイ、種々の設備・装置・機器の計器盤用ディスプレイ、自動券売機、現金自動預け払い機、など、文字や記号、画像を表示するための種々のフラットパネルディスプレイ（FPD）に使用することができる。装置としては、CRTディスプレイ、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機ELディスプレイ、無機ELディスプレイ、LEDディスプレイ、表面電解ディスプレイ（SED）、電界放出型ディスプレイ（FED）などの表示装置や、これらを利用したタッチパネルに応用が可能である。

実施例

[0107] 以下、本発明に関して実施例を挙げて説明するが、本発明は、これらによって限定されるものではない。以下に示す実施例では下記の化合物および基材フィルムを用いた。なお、表1および表2において、各成分の値は各々の質量％を表す。

[0108] ・成分（a1）：両末端ビニルジメチルシロキシ基封鎖、3，3，3-トリフルオロプロピルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー（シロキサン重合度：228、3，3，3-トリフルオロプロピルメチルシロキサン

単位数：182、ジメチルシロキサン単位数：46、フルオロアルキル基の含有量：39モル%）。25度におけるE型粘度計で測定した粘度が約10,000 mPa・sである。

・成分(a2)：両末端ビニルジメチルシロキシ基封鎖、3,3,3-トリフルオロプロピルメチルシロキサンポリマー（シロキサン重合度：182、フルオロアルキル基の含有量：49モル%）。25度におけるE型粘度計で測定した粘度が約8,500 mPa・sである。

・成分(a3)：両末端ビニルジメチルシロキシ基封鎖、3,3,3-トリフルオロプロピルメチルジメチルシロキサンコポリマー（シロキサン重合度：275、3,3,3-トリフルオロプロピルメチルシロキサン単位数：220、ジメチルシロキサン単位数：55、フルオロアルキル基の含有量：40モル%）。25度におけるE型粘度計での粘度が約15,200 mPa・s。

・成分(a-T)：トリメチルシロキサン単位(M^m)、ビニルジメチルシロキサン単位(M^v)、ジメチルシロキサン単位(D^m)、3,3,3-トリフルオロプロピルメチルシロキサン単位(D^F)、およびメチルシロキサン単位(T^m)（前記の M^m 単位1に対してそれぞれ4.8、80、306、および5.7となるモル比、フルオロアルキル基の含有量：38モル%； $M^m_{1.0}M^v_{4.8}D^m_{80}D^F_{306}T^m_{5.7}$ ）。25度におけるE型粘度計での粘度が約12,300 mPa・s。

・成分(B1)：ジメチルヒドロシロキシシロキサン単位(M^H)と3,3,3-トリフルオロプロピルシロキサン単位(T^{F3Pr})で構成される $M^H_{1.3}T^{F3Pr}$ ($M_w = 1.11 \times 10^3$)。なお、成分(B1)の重量平均分子量は、テトラヒドロフラン(THF)を溶媒に用いて、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量である。

・成分(B2)：両末端ジメチルヒドロシロキシ基封鎖、3,3,3-トリフルオロプロピルメチルジメチルシロキサンコポリマー（シロキサン重合度：48、3,3,3-トリフルオロプロピルメチルシロキサン単位数：3

5、ジメチルシロキサン単位数：13、フルオロアルキル基の含有量：34モル%）。

・成分（C1）：白金-両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖、3,3,3-トリフルオロプロピルメチルシロキサン錯体（シロキサン重合度：3、白金濃度で約0.5重量%）。

<ヒドロシリル化反応抑制剤>

・成分（D1）：3-メチル-1-ブチン-3-オール

<フィルム基材>

以下のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムを基材として用いた。

・基材（E1）PET：FSB6（ニッパ社製、厚み50μm）

・基材（E2）PET：FSC6（ニッパ社製、厚み50μm）

・基材（E3）PET：ビワコート（タカラインコーポレーション社製、厚み50μm）

・基材（E4）PET：MRV-50（三菱樹脂社製、厚み50μm）

[0109] 以下の実施例1-1～1-4では、成分（a1）ビニル基1モル当たり成分（B1）のケイ素原子結合水素原子（Si-H）が約0.7モルとなる量で用いた。実施例2では、成分（a2）ビニル基1モル当たり成分（B1）のケイ素原子結合水素原子（Si-H）が約0.5モルとなる量で用いた。実施例4では、成分（a-T）ビニル基1モル当たり成分（B1）と（B2）のケイ素原子結合水素原子（Si-H）が約1.0モルとなる量で用いた。

[0110] <比誘電率の測定>

Wayne Kerr社製LCR6530Pを使用して比誘電率を測定した。測定には、基材フィルムPET（ジェイテック ノルロジ社製、FL50-3）上に、厚さ約1.5～2.0mmのフィルム状に硬化した試料を用いて行った。実施例1-1～1-4および2については、80度で15分加熱後、さらに150度で15分間加熱して硬化させた。実施例3および4については、110度で10分加熱して硬化させた。

なお、比誘電率の値は室温、周波数 1 k H z において、実施例 1 - 1 ~ 1 - 4、3 および 4 において 6 であり、実施例 2 で、7 であった。

<透明性>

硬化物シートに目視で一切の曇りが認められない場合、「透明」と評価した。今回の全ての実施例（1 - 1 ~ 1 - 4、3 および 4）において、硬化物は全て透明であった。

<圧縮性能の測定>

P E T 基材（厚さ 5 0 μ m、東レ（株）製 登録商標ルミラー S 1 0）上に、硬化物の厚さを約 3 0 0 μ m となるよう液状材料の量を調節し塗布後、上記と同条件で硬化を行った。その後、同種の P E T 基材（登録商標ルミラー S 1 0）をさらに硬化物上に張り合わせることで、P E T フィルム間に硬化フィルムが挟まれたサンプル（以下、「フィルムサンプル」という）を作製した。テクスチャーアナライザー T A . X T P l u s （英弘精機株式会社製）を用いて室温で測定を行った。平坦プローブ（6 m m 直径）を毎秒 0 . 1 7 m m の速度で降下させて、最大圧縮力 5 N に達成後、圧縮力を除いた。測定は計 8 回行った。初期フィルムサンプルの厚み（T 0）および圧縮後の厚み（T 1）をもとに、以下の式に従い圧縮率を測定した。

$$\text{圧縮率 (\%)} = \{ (T 0 - T 1) / T 0 \} \times 1 0 0$$

さらにプローブを毎秒 0 . 1 7 m m の速度で元の位置に戻した後のフィルムサンプルの厚み（T 2）を測定し、以下の式に従い圧縮残留ひずみとして測定した結果を表 1 および実施例 3 に示す。

$$\text{圧縮残留ひずみ (\%)} = \{ (T 0 - T 2) / T 0 \} \times 1 0 0$$

<動的粘弾性測定>

動的粘弾性測定には、アントンパール社製 M C R 3 0 2 を用いた。本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物を上記と同条件で硬化させた。その後、厚み約 1 . 5 m m、直径 8 m m のディスク状試料を作製し、平行プレート法を用いて、- 8 0 度もしくは - 7 0 度から 1 5 0 度まで毎分 3 度の速度で昇温して測定した。その際、周波数 1 H z、歪 0 . 2 % の条件のもと、2

3度におけるせん断貯蔵弾性率を表1および実施例3に示す。

[0111] [実施例]

<片面塗工および硬化>

実施例1-1から1-4は以下のように行った。自動塗工機（テスター産業社製、PI-1210）を用い、各種フィルム基材上に硬化物の厚さが約20 μ mとなるように表1記載の液状の材料をプライマー層として塗布した。その後130℃で5分間加熱することにより硬化させ、基材フィルムFL2-01（タカラインコーポレーション社製、厚み75 μ m）を張り合わせた。各プライマー層の厚みを膜厚計で測定した。表1に各プライマー層の任意の5箇所以上で測定した厚みの平均値を示す。次に、FL2-01を剥がし、フィルム状硬化物の厚さが約280 μ mとなるよう表1記載の液状の材料をさらに塗布をし、その後130℃で5分間硬化させた。最終的にフィルム状硬化物の厚みが計約300 μ mとなるようにした。表1に得られたフィルム状硬化物の端部と中央部の任意の5箇所以上で測定した厚みの平均値をそれぞれ示す。また、表1に中央部の厚みに対する端部と中央部の厚み差の割合（F%）を以下の式より算出し示す。なお、このF%が低いほうがより得られたフィルム状硬化物の厚みが均一であるといえる。

$$F\% = \{ (\text{端部の厚み} - \text{中央部の厚み}) / \text{中央部の厚み} \} \times 100$$

実施例2および4については、硬化条件を110℃で10分とした以外は実施例1-1と同様に行った。

[0112] [比較例]

<片面塗工および硬化>

表2記載の液状の材料を各種フィルム基材上に硬化物の厚さが約300 μ mとなるよう直接塗布した以外はそれぞれ対応する実施例と同様に行った。表2に得られた硬化物の端部と中央部の厚みをそれぞれ膜厚計で測定した値を示す。また、表2に中央部の厚みに対する端部と中央部の厚み差の割合（F%）を示す。なお、比較例2については、プライマーを用いない場合、上記

の厚さで塗布乃至硬化させることができなかった。

[0113] [表1]

実施例No.	1-1	1-2	1-3	1-4	2	4
成分 (a 1)	99.08	99.08	99.08	99.08		
成分 (a 2)					99.26	
成分 (a-T)						80.72
成分 (B 1)	0.77	0.77	0.77	0.77	0.66	0.19
成分 (B 2)						19.48
成分 (C 1)	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	0.06
成分 (D 1)	0.08	0.08	0.08	0.08		
基材 (E)	E1	E2	E3	E4	E1	E2
プライマー厚 (μm)	20	19	19	17	20	18
硬化物中央厚 (μm)	287	284	297	289	305	298
硬化物端厚 (μm)	296	293	300	294	302	302
F (%) (絶対値)	3	3	1	2	1	1
比誘電率	6				7	6
圧縮率 (%)	20				17	
圧縮残留ひずみ (%)	0.1				0	
せん断貯蔵弾性率 (Pa)	4.2×10^3				1.7×10^4	8.0×10^3

[0114] [表2]

比較例No.	1-1	1-2	1-3	1-4	2*	4
成分 (a 1)	99.08	99.08	99.08	99.08		
成分 (a 2)					99.26	
成分 (a-T)						80.72
成分 (B 1)	0.77	0.77	0.77	0.77	0.66	0.19
成分 (B 2)						19.48
成分 (C 1)	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	0.06
成分 (D 1)	0.08	0.08	0.08	0.08		
基材 (E)	E1	E2	E3	E4	E1	E2
プライマー厚 (μm)	0	0	0	0	0	0
硬化物中央厚 (μm)	319	305	315	303	×	312
硬化物端厚 (μm)	362	354	360	343	×	395
F (%) (絶対値)	13	16	14	13	×	26

*設計した膜厚で硬化することができなかった。

[0115] [実施例3]

前記の成分 (a 3) を 99.43 質量部、成分 (B 1) 0.49 質量部および成分 (C 1) 0.080 質量部を含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物を用いた。なお、当該組成物中のビニル基 1 モル当たりのケイ素原子結合水素原子 (Si-H) は、約 0.5 モルとなる量である。上記実施例 2 および 4 と同様な条件で作製し、測定したフィルムの圧縮率および圧縮残留ひず

みはそれぞれ20%と0.6%であった。また、上記と同様な条件で測定したせん断貯蔵弾性率は 8.0×10^3 Paであった。なお、当該硬化物の比誘電率の値は室温、周波数1 kHzにおいて、6であった。

上記液状の硬化性オルガノポリシロキサン組成物を、厚さ50 μ mのポリエーテルサルフォン樹脂フィルムの上に塗布して挟み、クリアランスを175 μ mに調整したステンレス製の2本ロールに通して圧延加工した後、110℃の熱風循環式オーブンで約3分間加熱することにより硬化させた。得られた硬化物の中央部と端部の厚みはそれぞれ132 μ m、134 μ mであり、中央部の厚みに対する端部と中央部の厚み差F%は約1.5%であって、平坦化されたフィルム状硬化物を得た。

[0116] [参考例]

表3には参考までに、本発明におけるフィルム状硬化物の組成例を下記の化合物を用いて示す。

・成分(a4)：両末端ビニルジメチルシロキシ基封鎖、3,3,3-トリフルオロプロピルメチルシロキサーンジメチルシロキサンコポリマー（シロキサン重合度：84, 3, 3, 3-トリフルオロプロピルメチルシロキサン単位数：66、ジメチルシロキサン単位数：18、フルオロアルキル基の含有量：38モル%）。25度におけるE型粘度計での粘度が約1,220 mPa·s。

・成分(a5)：両末端ビニルジメチルシロキシ基封鎖、3,3,3-トリフルオロプロピルメチルシロキサーンジメチルシロキサンコポリマー（シロキサン重合度：145, 3, 3, 3-トリフルオロプロピルメチルシロキサン単位数：115、ジメチルシロキサン単位数：30、フルオロアルキル基の含有量：39モル%）。25度におけるE型粘度計での粘度が約2,960 mPa·s。

・成分(a6)：両末端ビニルジメチルシロキシ基封鎖、3,3,3-トリフルオロプロピルメチルシロキサーンジメチルシロキサンコポリマー（シロキサン重合度：177, 3, 3, 3-トリフルオロプロピルメチルシロキサン

単位数：142、ジメチルシロキサン単位数：35、フルオロアルキル基の含有量：39モル%）。25度におけるE型粘度計での粘度が約4,800 mPa・s。

・成分(a7)：両末端ビニルジメチルシロキシ基封鎖、3,3,3-トリフルオロプロピルメチルシロキサーンジメチルシロキサンコポリマー（シロキサン重合度：220,3,3,3-トリフルオロプロピルメチルシロキサン単位数：178、ジメチルシロキサン単位数：42、フルオロアルキル基の含有量：40モル%）。25度におけるE型粘度計での粘度が約10,000 mPa・s。

・成分(a8)：両末端ビニルジメチルシロキシ基封鎖、3,3,3-トリフルオロプロピルメチルシロキサーンジメチルシロキサンコポリマー（シロキサン重合度：233,3,3,3-トリフルオロプロピルメチルシロキサン単位数：184、ジメチルシロキサン単位数：49、フルオロアルキル基の含有量：39モル%）。25度におけるE型粘度計での粘度が約14,000 mPa・s。

・成分(a9)：両末端ビニルジメチルシロキシ基封鎖、3,3,3-トリフルオロプロピルメチルシロキサーンジメチルシロキサンコポリマー（シロキサン重合度：216,3,3,3-トリフルオロプロピルメチルシロキサン単位数：173、ジメチルシロキサン単位数：43、フルオロアルキル基の含有量：39モル%）。25度におけるE型粘度計での粘度が約10,000 mPa・s。

・成分(a10)：両末端ビニルジメチルシロキシ基封鎖、3,3,3-トリフルオロプロピルメチルシロキサーンジメチルシロキサンコポリマー（シロキサン重合度：236,3,3,3-トリフルオロプロピルメチルシロキサン単位数：192、ジメチルシロキサン単位数：44、フルオロアルキル基の含有量：40モル%）。25度におけるE型粘度計での粘度が約12,500 mPa・s。

・成分(a11)：両末端ビニルジメチルシロキシ基封鎖、3,3,3-トリ

フルオロプロピルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー（シロキサン重合度：277, 3, 3, 3-トリフルオロプロピルメチルシロキサン単位数：225、ジメチルシロキサン単位数：52、フルオロアルキル基の含有量：40モル%）。25度におけるE型粘度計での粘度が約16, 000 mPa・s。

・成分（a12）：両末端ビニルジメチルシロキシ基封鎖、3, 3, 3-トリフルオロプロピルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー（シロキサン重合度：228, 3, 3, 3-トリフルオロプロピルメチルシロキサン単位数：182、ジメチルシロキサン単位数：46、フルオロアルキル基の含有量：39モル%）。25度におけるE型粘度計での粘度が約11, 000 mPa・s。

[0117] フィルム状硬化物は、成分（a4）から（a12）のビニル基1モル当たり、成分（B1）のケイ素原子結合水素原子（Si-H）が約0.5モルとなる量で作製した。なお、硬化は以下のいずれかの条件で行った。

[硬化条件]

条件1：80度で15分加熱後、さらに150度で15分間加熱。

条件2：130度で5分間加熱。

条件3：130度で20分間加熱。

[0118] 得られたフィルム状硬化物の比誘電率および透明性は上述の方法で評価し、比誘電率は6であり、どれも透明であった。また、粘着力および圧縮性能を以下に示す方法で測定した。

[0119] [得られた材料の物性の測定方法]

1. 粘着力の測定

PET基材（厚さ50 μ m、東レ（株）製 ルミラーS10）上に硬化物の厚さが約100 μ mとなるように液状の材料を塗布し、上記1.～3.のいずれかの硬化条件でフィルム状硬化物を作製した。得られたフィルム状硬化物上にルミラーS10を張り合わせ試験片を作製した。測定は23℃、湿度50%の環境で行ない、速度300 mm/min、180°ピールで行った

(Orientec社製、RTC-1210) 結果を表3に示す。

<圧縮性能の測定>

実施例と同様の条件で行った。

[0120] [表3]

組成例	1	2	3	4	5
成分 (a 4)	98.31				
成分 (a 5)		98.94			
成分 (a 6)			99.10		
成分 (a 7)				99.24	
成分 (a 8)					99.34
成分 (a 9)					
成分 (a 10)					
成分 (a 11)					
成分 (a 12)					
成分 (B 1)	1.54	0.91	0.75	0.60	0.58
成分 (C 1)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
成分 (D 1)	0.08	0.07	0.07	0.08	
硬化条件	1	1	1	1	2
粘着力 (N/m)	6	12	12	19	13
圧縮率 (%)	20	22	23	25	21
圧縮残留ひずみ (%)	0	0.1	2	4	3
せん断貯蔵弾性 率 (Pa)	4.5×10^3	2.5×10^3	2.3×10^3	1.4×10^3	4.6×10^3

[表4]

組成例	6	7	8	9
成分 (a 4)				
成分 (a 5)				
成分 (a 6)				
成分 (a 7)				
成分 (a 8)				
成分 (a 9)	99.30			
成分 (a 10)		99.35		
成分 (a 11)			99.48	
成分 (a 12)				99.38
成分 (B 1)	0.62	0.57	0.48	0.58
成分 (C 1)	0.08	0.08	0.04	0.04
成分 (D 1)				
硬化条件	2	1	1	3
粘着力 (N/m)	10	20	27	17
圧縮率 (%)	26	21	21	23
圧縮残留ひずみ (%)	4	1	2	2
せん断貯蔵弾性 率 (Pa)	1.9×10^3	5.4×10^3	5.0×10^3	2.8×10^3

[0121] 上記の組成例 1 ～ 9 に係るフィルム状硬化物は、実施例 1-1 ～ 1-4、実施例 2、実施例 3 および実施例 4 に準じた方法により、実質的に平坦化された高誘電性フィルムを形成することが可能である。

請求の範囲

- [請求項1] フィルムの幅方向について、末端の厚みと中央の厚みの差が5.0%以内であり、フィルム中央の厚みが50～1000 μm の範囲にある、フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルム。
- [請求項2] フィルム幅が30mm以上であり、フィルム面積が900 mm^2 以上であり、1kHz、25℃における比誘電率が4以上であることを特徴とする、請求項1に記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルム。
- [請求項3] 実質的に透明であり、フィルム中央の厚みが100～900 μm の範囲にある、請求項1または請求項2に記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルム。
- [請求項4] 23℃におけるせん断貯蔵弾性率が $10^3\sim 10^5\text{Pa}$ の範囲にある請求項1～3のいずれかに記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルム。
- [請求項5] プライマー層およびプライマー層上に積層された平坦化層から構成される、請求項1～4のいずれかに記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルム。
- [請求項6] 厚さ5～40 μm のプライマー層およびプライマー層上に積層された厚さ10～800 μm の平坦化層から構成され、上記のプライマー層および平坦化層が共にフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物である、請求項1～5のいずれかに記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルム。
- [請求項7] 圧延加工されてなることを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルム。
- [請求項8] 剥離層を有するセパレータの間で硬化されたことにより形成された平坦化層を有する、請求項1～7のいずれかに記載のフルオロアルキル

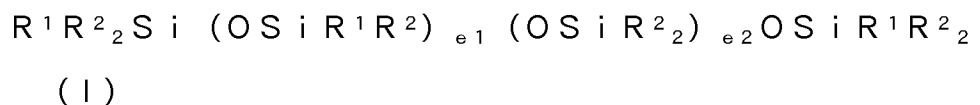
基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルム。

[請求項9]

ケイ素原子上の全ての置換基の10モル%以上が、 $(C_p F_{2p+1})-R-$ （Rは炭素原子数1～10のアルキレン基であり、pは1～8の範囲の数である）で表されるフルオロアルキル基であるフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンを少なくとも含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物を硬化させてなる、請求項1～8のいずれかに記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルム。

[請求項10]

(A) 下記構造式(1)：



{式中、 R^1 は、 $(C_p F_{2p+1})-R-$ （Rは前記同様の基であり、pは1～8の範囲の数である）で表されるフルオロアルキル基または炭素数2～12のアルケニル基であり、 R^2 は、同一または独立に、炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、水酸基、もしくは炭素数1～6のアルコキシ基であり、かつ、全ての R^1 のうち、少なくとも2個は炭素数2～12のアルケニル基であり、全ての R^1 および R^2 のうち10モル%以上は、前記のフルオロアルキル基であり、 e_1 は正の数であり、 e_2 は0または正の数であり、 $5 < e_1 + e_2 + 2 < 500$ を満たす数である。}

で表されるフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン、

(B) 分子中に少なくとも2個のケイ素結合水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン (A) 成分のアルケニル基の合計量1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.1～1.0モルとなる量、

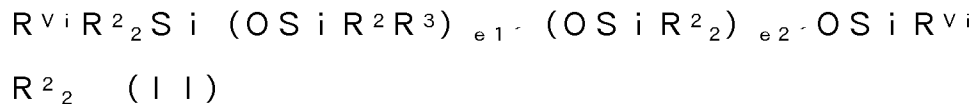
(C) 有効量のヒドロシリル化反応用触媒、および

(D) 溶媒 (A)～(C)成分の和100質量部に対して、0～

2000質量部

を含有する、フルオロアルキル基含有硬化性オルガノポリシロキサン組成物を硬化させてなる、請求項1～9のいずれかに記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルム。

[請求項11] 前記(A)が下記平均構造式(11)：



{式中、 R^{vi} は、炭素数2～12のアルケニル基であり、 R^2 は前記同様の基であり、 R^3 は、 $(\text{C}_p\text{F}_{2p+1})\text{-R-}$ (R は前記同様の基であり、 p は前記同様の数である)で表されるフルオロアルキル基であり、かつ、 $e1$ および $e2$ は $5 < e1 + e2 + 2 < 500$ を満たす数であり、 $(e1) / (e1 + e2)$ の値は0.5～1.0の範囲であり、 $e2$ は0または正の数である。}

で表されるフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンを含有する、請求項10に記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルム。

[請求項12] 前記(B)成分が、分子中に $(\text{C}_p\text{F}_{2p+1})\text{-R-}$ (R は前記同様の基であり、 p は前記同様の数である)で表されるフルオロアルキル基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンである、請求項10に記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルム。

[請求項13] 請求項1～12のいずれかに記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルムの電子材料または表示装置用部材としての使用。

[請求項14] 請求項1～12のいずれかに記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルムが、剥離層備えたシート状基材に積層された構造を有する積層体。

[請求項15] 請求項1～12のいずれかに記載のフルオロアルキル基含有オルガノ

ポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルムを有する、電子部品または表示装置。

[請求項16] 一面に導電層が形成されている基材、及び前記基材の導電層またはその反対側の面に付着されている請求項1～12のいずれかに記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルムを有する、タッチパネル。

[請求項17] 工程(1)：基材上にフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンを少なくとも含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物を、硬化後の厚さが40 μ m以下となるように塗布し、硬化させてプライマー層を得る工程、および

工程(11)：前記の工程(1)の後、プライマー層上に、フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンを少なくとも含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物を、硬化後の高誘電性フィルム全体のフィルム中央の厚さが50～1000 μ mとなるように塗布し、硬化させて平坦化層を得る工程、を有する、請求項1～12のいずれかに記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルムの製造方法。

[請求項18] 前記の工程(1)において、基材が剥離面を有する平面状の基材であり、フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンを少なくとも含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物が剥離面上に塗布されることを特徴とする、請求項17に記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルムの製造方法。

[請求項19] フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンを少なくとも含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物を基材上に塗布した後、硬化前もしくは硬化後に圧延加工を行うことを特徴とする、請求項1～12のいずれかに記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルムの製造方法。

[請求項20] フルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサンを少なくとも含む硬

化性オルガノポリシロキサン組成物を、剥離層を有するセパレータの間に挟み混んだ状態で硬化させることを特徴とする、請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載のフルオロアルキル基含有オルガノポリシロキサン硬化物の高誘電性フィルムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/015028

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J5/18(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, H01B3/46(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J5/00-C08J5/02, C08J5/12-C08J5/22, B32B1/00-B32B43/00, H01B3/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 8-506841 A (Bausch & Lomb Inc.), 23 July 1996 (23.07.1996), claims; page 14, lines 4 to 10; page 30, line 9 to page 32, line 27; table 1 & US 5321108 A claims; column 1, lines 5 to 14; column 11, line 22 to column 13, line 11; table 1 & EP 683799 A1 & CN 1117739 A	1-3, 8, 20 4-7, 9-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 July 2017 (05.07.17)

Date of mailing of the international search report
18 July 2017 (18.07.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/015028

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-139894 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 22 May 2001 (22.05.2001), claims 1 to 2; paragraphs [0001], [0004], [0008] to [0011], [0016], [0020] to [0022], [0027] to [0028], [0031] to [0033], [0038] & EP 1101810 A2 claims 1 to 2; paragraphs [0001], [0004] to [0006], [0010] to [0014], [0019], [0023] to [0024], [0034] to [0035], [0038] to [0040] & KR 10-2001-0051669 A	1-2, 4, 7-15, 19-20 3, 5-6, 16-18
A	JP 2003-113244 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 18 April 2003 (18.04.2003), entire text (Family: none)	1-20
A	JP 5-70747 A (Dow Corning Corp.), 23 March 1993 (23.03.1993), entire text (Family: none)	1-20
A	JP 2003-307601 A (Nitto Denko Corp.), 31 October 2003 (31.10.2003), entire text (Family: none)	1-20
A	JP 2013-1791 A (Toray Industries, Inc.), 07 January 2013 (07.01.2013), entire text (Family: none)	1-20
P, A	WO 2016/163069 A1 (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 13 October 2016 (13.10.2016), entire text (Family: none)	1-20
P, A	JP 2016-098334 A (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 23 June 2016 (23.06.2016), entire text (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08J5/18(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, H01B3/46(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08J5/00- C08J5/02, C08J5/12- C08J5/22, B32B1/00-B32B43/00, H01B3/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 8-506841 A（ボシュ アンド ロム インコーポレイテッド） 1996.07.23, 特許請求の範囲, 第14頁第4-10行, 第30頁第9行- 第32頁第27行, 表1 & US 5321108 A, 特許請求の範囲, 第1欄第5-14行, 第11欄第22 行-第13欄第11行, 表1 & EP 683799 A1 & CN 1117739 A	1-3, 8, 20 4-7, 9-19

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.07.2017

国際調査報告の発送日

18.07.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

飛弾 浩一

4 F

5815

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2001-139894 A (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社) 2001.05.22, 請求項 1-2, 段落[0001], [0004], [0008]-[0011], [0016], [0020]-[0022], [0027]-[0028], [0031]-[0033], [0038] & EP 1101810 A2, 請求項 1-2, 段落[0001], [0004]-[0006], [0010]-[0014], [0019], [0023]-[0024], [0034]-[0035], [0038]-[0040] & KR 10-2001-0051669 A	1-2, 4, 7-15, 1 9-20 3, 5-6, 16-18
A	JP 2003-113244 A (信越化学工業株式会社) 2003.04.18, 全文 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 5-70747 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 1993.03.23, 全文 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2003-307601 A (日東電工株式会社) 2003.10.31, 全文 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2013-1791 A (東レ株式会社) 2013.01.07, 全文 (ファミリーなし)	1-20
P, A	WO 2016/163069 A1 (東レ・ダウコーニング株式会社) 2016.10.13, 全文 (ファミリーなし)	1-20
P, A	JP 2016-098334 A (東レ・ダウコーニング株式会社) 2016.06.23, 全文 (ファミリーなし)	1-20